UNIVERSITY OF MAINE
LIBRARY

Class no. 540.5
Book no. Sa 45
Accession no. 44.153.

LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIBRARY
UNIV OF MAINE

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von **Prof. Dr. F. B. AHRENS.**

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. A. Angeli-Florenz, Prof. Dr. K. Arndt-Charlottenburg, Prof. Dr. E. Baur-Braunschweig, Dr. W. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. K. Brand-Gießen, Prof. Dr. G. Bruni-Padua, Prof. Dr. K. v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. G. Carrara-Mailand, Dr. P. Cohn-Wien, Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg, Prof. E. Donath-Brünn, Dr. K. Drucker-Leipzig, Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. L. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig, Direktor Dr. A. Heinecke-Berlin, Prof. Dr. F. W. Hinrichsen-Berlin, Prof. Dr. Edv. Hjelt-Helsingfors, Prof. Dr. J. H. van t'Hoff-Berlin, Prof. Dr. S. M. Jörgensen-Kopenhagen, Prof. Freih. H. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden, H. Lunden-Stockholm, Prof. Dr. G. Lunge-Zürich, Prof. Dr. W. Marckwald-Berlin, Dr. B. M. Margosches-Brünn, Dr. Julius Meyer-Breslau, Direktor Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Dr. M. Nierenstein-Bristol, Prof. Dr. R. Nietzki-Basel, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Prof. Dr. G. Rohde-München, Dr. G. Rudorf-London, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. A. Skrabal-Wien, Dr. M. Speter-Berlin, Prof. Dr. Spiegel-Berlin, Geh. Reg.-Rat Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. W. Vieweg-Berlin, Prof. Dr. E. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. D. Vorländer-Halle, Prof. Dr. P. Walden-Riga, Prof. Dr. E. Wedekind-Straßburg, Prof. Dr. H. Wieland-München, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Prof. Dr. W. HERZ,** Breslau.

XV. BAND.

MIT 8 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1910.

LIBRARY
UNIV. OF MAINE

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Der Verteilungssatz. (Mit einer Zusammenstellung der wichtigsten Verteilungskoeffizienten zwischen flüssigen Schichten.) Von Prof. Dr. W. Herz in Breslau 1

Die Allotropie der chemischen Elemente. Von Dr. Julius Meyer, Privatdozent an der Universität Breslau. Mit 8 Abbildungen 43

Lavoisier und seine Vorläufer. Eine historisch-kritische Studie. Von Dr. Max Speter, Berlin 109

Chemie der Gerbstoffe. Von Dr. M. Nierenstein, Dozent für Biochemie an der Universität zu Bristol 219

Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge. Von Prof. Dr. P. Walden, Riga 277

44/153

UNIV OF MINN
LIBRARY

Der Verteilungssatz.

(Mit einer Zusammenstellung der wichtigsten Verteilungskoeffizienten zwischen flüssigen Schichten.)

Von

Prof. Dr. W. Herz in Breslau.

Die Bedeutung der physikalischen Chemie liegt nicht nur in der tatsächlichen Behandlung eines großen Wissensgebietes, sondern auch in der zusammenfassenden Betrachtungsweise, durch welche Einzelerscheinungen als Spezialfälle einer großen gemeinsamer Gesetzlichkeit angesehen werden. Nicht selten gelingt es dabei, eine Tatsache mit verschiedenen großen Gedankenreihen zu verknüpfen und so eine besonders tiefe Durchdringung der Erscheinungswelt zu erreichen.

Eine solche allgemeine Gesetzlichkeit stellt der Verteilungssatz dar, der in seiner weitesten Form folgendermaßen ausgesprochen werden kann: Bei einer bestimmten Temperatur besteht für jede Molekelart ein bestimmtes Verteilungsverhältnis zwischen zwei Phasen eines Systemes, das unabhängig von der Gegenwart anderer Molekeln ist, und für das es gleichgültig bleibt, ob letztere sich mit jener in Umsetzung befinden oder nicht.

Diese allgemeine Erkenntnis, deren Vollendung wir in allererster Linie Walther Nernst verdanken, hat sich aus einer Reihe einzelner Erfahrungen entwickelt, von denen die historisch wichtigste wohl die folgende ist. Die in der Praxis des Laboratoriums so überaus häufige Methode der Isolierung eines Stoffes mittels Ausschüttelung seiner Lösung durch ein zweites, mit der Lösung nicht mischbares Lösungsmittel mußte zu einer Untersuchung führen, wie sich ein Stoff bei der gleichzeitigen Einwirkung zweier nicht miteinander mischbarer Lösungsmittel verhält. Die erste systematische Prüfung der hierbei obwaltenden Verhältnisse rührt von Berthelot und Jungfleisch[1]) her.

Sie schüttelten wechselnde Mengen von Jod gleichzeitig mit Wasser und Schwefelkohlenstoff und maßen nach Einstellung des

[1]) Ann. chim. phys. [4] **26**, 396.

Gleichgewichtes die jeweilig im Wasser und Schwefelkohlenstoff gelösten Jodmengen. Ihre Resultate stehen in der folgenden Tabelle, wobei c die in 10 ccm Wasser und c_1 die in 10 ccm Schwefelkohlenstoff gelösten Gramme Jod bei 18° bedeuten:

c	c_1	$c : c_1$
0,0041	1,74	1 : 420
0,0032	1,29	1 : 400
0,0016	0,66	1 : 410
0,0010	0,41	1 : 410
0,00017	0,076	1 : 440

Eine ihrer weiteren Versuchsreihen betrifft die Verteilung von Bernsteinsäure bei der gleichzeitigen Einwirkung von Wasser und Aether bei 11°. Die Bezeichnung c hat die entsprechende Bedeutung wie oben; c_1 bezieht sich jetzt auf 10 ccm Aether.

c	c_1	$c : c_1$
0,365	0,061	6,0
0,236	0,041	5,7
0,121	0,022	5,4
0,070	0,013	5,2
0,024	0,0046	5,2

Obgleich die Versuche von Berthelot und Jungfleisch nicht übermäßig genau und teilweise auch nicht einwandfrei[1]) sind, kann man dennoch aus ihren Zahlen den richtigen Schluß[2]) ziehen, daß sich die Konzentrationen des gelösten Stoffes in den beiden Lösungsmitteln stets auf ein konstantes Verhältnis einstellen, das nur von der Temperatur, aber nicht von der absoluten Menge der Bestandteile des Systems abhängt.

Es ist unschwer ersichtlich, daß dieses Verteilungsverhältnis (der Verteilungskoeffizient) direkt durch die Löslichkeit des Stoffes in den beiden Lösungsmitteln bedingt ist. Denkt man sich nämlich zu einem Gemenge zweier nicht mischbarer Lösungsmittel so viel von einem

[1]) Wie später gezeigt werden wird wegen der elektrolytischen Dissoziation der gelösten Stoffe im Wasser.

[2]) Berthelot hat diesen Schluß nur bedingt gezogen; nach ihm streben die Konzentrationen auf ein bestimmtes Verhältnis zu.

Stoffe gesetzt, als die Lösungsmittel nur aufnehmen können, so werden nach der Trennung der beiden Schichten zwei gesättigte Lösungen vorliegen, die im Gleichgewichte stehen müssen, indem keine der anderen etwas von dem gelösten Stoffe entziehen kann. Da das Verteilungsverhältnis unabhängig von der Konzentration konstant ist, so muß das für die beiden gesättigten Lösungen gefundene Verhältnis bei allen Verdünnungen wieder auftreten, was nur möglich ist, wenn die Konzentrationen in den beiden Lösungsmitteln sich wie entsprechende Teile der Sättigungsmenge verhalten. Das Verteilungsverhältnis ist also das Verhältnis der Löslichkeiten des gelösten Stoffes in den beiden Lösungsmitteln [1]).

Nicht immer freilich scheint diese Forderung auf den ersten Blick erfüllt zu sein, und der Verteilungskoeffizient ergibt sich kleiner oder größer als das Verhältnis der Löslichkeiten in den reinen Lösungsmitteln. Der Grund für diese Abweichungen liegt nun darin, daß bei den Verteilungsversuchen die beiden Lösungsmittel in Wirklichkeit nicht völlig unlöslich ineinander sind, und daß die Löslichkeit des dritten Stoffes durch die gegenseitige Veränderung der beiden Lösungsmittel variiert wird; die hier in Betracht kommenden Löslichkeiten brauchen also keineswegs mit den Löslichkeiten in den reinen Lösungsmitteln übereinzustimmen.

Die eben erwähnte gegenseitige Löslichkeit der beiden Lösungsmittel, die mit der Menge des gelösten Stoffes wechselt, ist auch der Grund, weswegen nicht selten, besonders bei höheren Konzentrationen, Abweichungen von dem konstanten Verteilungsverhältnis auftreten können.

Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Temperatur ist im allgemeinen nicht sehr erheblich. Da das Verteilungsverhältnis von den Löslichkeiten des Stoffes in beiden Lösungsmitteln abhängt und die Löslichkeiten in beiden Medien sich meist im selben Sinne und häufig auch in sehr ähnlichem Maße mit der Temperatur verändern, so wird ihr Quotient nur geringe Variabilität bei Temperaturschwankungen aufweisen. So ist nach Hantzsch und Sebaldt [2]) der Verteilungskoeffizient von Essigsäure zwischen Wasser und Aether bei 0° 2,031 und bei 25° 2,19, der des Quecksilberchlorids unter denselben Bedingungen 0,391 und 0,429; Hantzsch

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch, 2. Aufl., I, 811; Jakowkin, Zeitschr. physik. Chem. **18**, 585.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **30**, 258.

und Vagt[1]) bestimmten den Verteilungskoeffizienten von Aceton zwischen Wasser und Toluol bei 0° zu 2,09 und bei 30° zu 1,95, und den des Quecksilberchlorids in denselben Lösungsmitteln bei 0° zu 12,35 und bei 50° zu 11,25.

Theoretisch muß auch eine Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten vom Druck vorhanden sein, doch ist dieser Einfluß, solange es sich um die Verteilung eines festen oder flüssigen Stoffes in zwei Flüssigkeiten handelt, wohl kaum innerhalb der Grenzen der Meßbarkeit.

Meist pflegt man bei der Ausrechnung der Verteilungskoeffizienten die Konzentrationen als die Mengen gelöster Substanz in gleichen Räumen der beiden Schichten auszudrücken. Zweckmäßiger ist wohl die Konzentrationszählung in Molprozenten, bei der die Zahl der Mole gelöster Substanz in 100 Molen der Mischung angegeben wird. Sicherlich sind manche Abweichungen von den einfachen Forderungen des Verteilungssatzes auf ungeschickte Konzentrationsangaben zurückzuführen. Diese Schwierigkeit tritt auch wieder bei konzentrierteren Lösungen deutlicher in den Vordergrund als bei verdünnteren, da bei letzteren räumliche und molprozentische Konzentrationen parallel gehen.

Die häufigste Anwendung des Verteilungssatzes im Laboratorium ist die Isolierung einer Substanz aus ihrer Lösung durch Ausschüttelung mit einem zweiten, mit der Lösung nicht mischbaren Lösungsmittel. Ueber die Art der Wirkung des Ausschüttelungsmittels kann man leicht nach dem Verteilungssatze einen Anhalt gewinnen[2]).

In 1 Liter wäßriger Lösung seien 100 g einer Substanz gelöst, die möglichst in 1 Liter Aether übergeführt werden sollen; der Verteilungskoeffizient betrage beispielsweise Aether : Wasser gleich 2.

Schüttelt man das Liter wäßrige Lösung auf einmal mit dem ganzen Liter Aether, so gehen in diesen 66,7 g, während in der wäßrigen Lösung 33,3 g zurückbleiben; die Ausbeute ist nur 66,7 %.

Schütteln wir die wäßrige Lösung hintereinander zweimal mit je 500 ccm Aether, so gehen bei der ersten Ausschüttelung 50 g und bei der zweiten noch 25 g in den Aether, im ganzen also 75 g; die Ausbeute beträgt daher schon 75 %.

Schütteln wir schließlich die wäßrige Lösung zehnmal hintereinander mit je 100 ccm Aether, so gehen in der Reihenfolge der Aus-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **38**, 705.

[2]) Dieses Beispiel stammt aus dem Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie von F. W. Küster, Heidelberg, S. 428.

schüttelung in den Aether 16,67 g, 13,89 g, 11,58 g, 9,65 g, 8,03 g, 6,70 g, 5,58 g, 4,65 g, 3,88 g, 3,23 g, d. h. das Liter Aether nimmt 83,86 g auf: Ausbeute 83,86 %.

Man erhält also das beste Resultat, wenn man mehrmals mit kleinen Portionen arbeitet.

Zur besseren Uebersicht aller hierbei in Betracht kommenden Verhältnisse läßt sich die folgende Formel ableiten:

W ccm einer x_0 g Substanz haltenden Lösung sollen wiederholt mit L ccm eines anderen Lösungsmittels ausgeschüttelt werden. Nach der ersten Trennung sollen noch x_1 g in der ursprünglichen Lösung zurückgeblieben sein. Die Konzentration in dieser ist dann $\frac{x_1}{W}$ und in der abgetrennten $\frac{x_0 - x_1}{L}$. Der Verteilungskoeffizient wird

$$\frac{x_1}{W} : \frac{x_0 - x_1}{L} = K$$

$$x_1 = K W \frac{x_0 - x_1}{L} = x_0 \frac{K W}{K W + L}.$$

Nach der zweiten Ausschüttelung sollen in W noch x_2 g zurückbleiben; dann geht die Gleichung in die entsprechende Form

$$x_2 = x_1 \frac{K W}{K W + L}$$

über. Wird in diese Gleichung der obige Wert für x_1 eingesetzt, so ist

$$x_2 = x_0 \frac{K W}{K W + L} \cdot \frac{K W}{K W + L} = x_0 \left(\frac{K W}{K W + L}\right)^2.$$

Allgemein wird

$$x_n = x_0 \left(\frac{K W}{K W + L}\right)^n.$$

Für die Praxis der Ausschüttelung ergeben sich außerdem folgende Gesichtspunkte[1]):

Das Ausschüttelungsmittel ist derart zu wählen, daß die zu gewinnende Substanz darin leichter löslich ist, als die sonst noch in der Lösung vorhandenen Stoffe. Findet sich aber ein Lösungsmittel, das die letzteren sehr leicht, die zu isolierende Verbindung aber kaum löst, so lassen sich durch Ausschütteln zuerst die nicht interessieren-

[1]) Nach Lehrbuch der chemischen Toxikologie von J. Gadamer, unter Mitarbeit von W. Herz und O. Gaebel, Göttingen 1909.

den Stoffe erhalten, worauf mit einem Lösungsmittel umgekehrter Wirkung der Hauptkörper zu isolieren ist.

Das Ausschüttelungsmittel soll derart beschaffen sein, daß der zu gewinnende Stoff möglichst vielmal so leicht darin löslich ist als in dem Mittel der Ausgangslösung. Dann werden schon verhältnismäßig wenige Ausschüttelungen genügen, um den größten Teil des gelösten Stoffes zu isolieren, während sonst eine sehr vielfache Wiederholung nötig ist, um ein befriedigendes Ergebnis zu liefern.

Um die Ausschüttelungsresultate zu verbessern, können häufig geeignete Zusätze gemacht werden. Handelt es sich beispielsweise um die Gewinnung von Säuren und Basen aus wäßriger Lösung durch organische Lösungsmittel, die nur die ungespaltenen Molekeln, aber nicht die Ionen aufnehmen, so wird das Ziel erleichtert, wenn man durch Säuren- resp. Basenzusatz die Dissoziation zurückdrängt. Es gilt daher die Regel, Säuren aus saurer und Basen aus alkalischer Lösung zu isolieren. Dabei wird es noch möglich sein, durch Differenzierung des Zusatzes Trennungen gelöster Stoffe zu bewirken. Je nach ihrer Stärke werden manche Säuren aus stark saurer (salzsaurer), andere aus schwach saurer Lösung (Essigsäure plus Natriumacetat) zu gewinnen sein; man wird die Basen, welche aus stark alkalischer Lösung erhältlich sind, von denen scheiden, welche bereits nach Zugabe von Bikarbonat ausschüttelbar werden.

Empirisch hat man schließlich feststellen können, daß oft der Verteilungskoeffizient durch indifferente Zusätze zu der Lösung im günstigen Sinne verschoben wird (Aussalzen!). So kann eine wäßrige Phenollösung leichter nach Zugabe von Kochsalz ausgeäthert werden, als ohne das Salz. Häufig wirkt auch ein Zusatz zu dem Ausschüttelungsmittel begünstigend; manche Stoffe werden durch Chloroform, das etwas Alkohol enthält, leichter als durch reines Chloroform gewonnen.

Schon Berthelot hat in seiner anfangs zitierten Arbeit angegeben, daß in verdünnten Lösungen mehrerer Stoffe die Teilungskoeffizienten sich so verhalten, als ob jeder Stoff allein vorhanden wäre. Daß aber der Satz von der konstanten Verteilung eines Stoffes in zwei Phasen ein allgemeines und unter allen Umständen gültiges Gesetz ist, das eine ganz hervorragende Anwendung nach den verschiedensten Richtungen hin finden kann, hat zuerst W. Nernst[1])

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **6**, 36; **8**, 110; vgl. Aulich, Ebenda **8**, 105 und Riecke, Ebenda **7**, 97.

hervorgehoben und experimentell begründet. Er faßt seine allgemeinen Ergebnisse in die drei Sätze zusammen:

1. Besitzt der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekelgewicht, so ist der Teilungskoeffizient bei gegebener Temperatur konstant.

2. Bei Gegenwart mehrerer gelöster Stoffe verteilt sich jede einzelne Molekelgattung so, als ob die anderen nicht zugegen wären.

3. Befindet sich der gelöste Stoff nicht in einem einheitlichen Molekularzustande, sondern ist er in Dissoziation begriffen, so gilt Satz 1 für jede der bei der Dissoziation entstandenen Molekelgattungen, was auch unmittelbar aus Anwendung des Satzes 2 sich ergibt.

Zur Erläuterung dieser drei Thesen ist folgendes zu sagen. Keinerlei Komplikationen waren z. B. bei dem anfangs gegebenen Falle der Verteilung von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff vorhanden, und ebenso liegen ganz einfache Verhältnisse bei der Verteilung von Wasserstoffsuperoxyd zwischen Wasser und Amylalkohol vor (bei 25 °):

Millimol pro Liter im Wasser	Millimol pro Liter im Amylalkohol	K
94,0	13,4	7,01
193,5	28	6,91
296,7	41,9	7,08
460	65	7,08
670	94,5	7,09
911	130	7,01

Dagegen kann ein konstantes Verhältnis der Gesamtkonzentrationen nicht mehr gelten, wenn es sich um die Verteilung einer etwas stärkeren Säure zwischen Wasser und einem organischen Lösungsmittel handelt. Denn im Wasser befindet sich die Säure bis zum Gleichgewicht in Ionen dissoziiert, während in den organischen Lösungsmitteln so gut wie vollständig nur undissoziierte Molekeln vorliegen. Bezeichnet also c_1 die Konzentration in der wäßrigen Lösung und c_2 die in dem anderen Lösungsmittel, so kann nicht mehr

$$\frac{c_1}{c_2}$$

konstant sein, sondern die Konstanz muß für den Ausdruck

$$\frac{c_1 - x}{c_2}$$

eintreten, wenn x die Menge des dissoziierten Anteiles bedeutet. Als Beispiel hierfür sei die Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Amylalkohol angeführt. In der folgenden Tabelle stehen unter A die in 10 ccm Amylalkohol und unter W die in 10 ccm Wasser durch Titration bestimmbaren Gesamtkonzentrationen der Pikrinsäure bei 25 °. Unter A : W befinden sich die entsprechenden Verteilungsverhältnisse:

A	W	A : W
0,4127	0,1613	2,56
0,5182	0,1869	2,77
1,079	0,3161	3,41
1,638	0,4471	3,66
2,189	0,5624	3,89
2,549	0,6423	3,97

Von einer Konstanz ist keine Rede, sondern die Verteilungskoeffizienten zeigen einen deutlichen Gang. Zu einer Konstanz müssen wir aber gelangen, wenn wir in der wäßrigen Schicht nur diejenigen Pikrinsäuremengen berücksichtigen, welche aus undissoziierten Molekeln bestehen. Diese undissoziierten Mengen lassen sich berechnen, da die Dissoziationskonstante der Pikrinsäure bekannt ist; sie beträgt nach Rothmund und Drucker[1]) 0,164. Wird die Gesamtkonzentration der Pikrinsäure im Wasser mit C_w, die Konzentration der undissoziierten Säure mit HPi und die ihrer Ionen mit $H^{\cdot}$ und Pi' bezeichnet, so lehrt das Massenwirkungsgesetz

$$H^{\cdot}.\, Pi' = 0{,}164\ HPi.$$

Da $H^{\cdot}$- und Pi'-Ionen in gleicher Konzentration zugegen sind, so ist auch

$$Pi'^2 = 0{,}164\ HPi$$

$$Pi' = \sqrt{0{,}164\, HPi}.$$

Außerdem ist

$$HPi + Pi' = C_w$$

$$HPi + \sqrt{0{,}164\ HPi} = C_w$$

$$HPi = C_w + 0{,}082 \pm \sqrt{0{,}164\, C_w + 0{,}082^2}.$$

Bei der Ausrechnung kann nur das Minuszeichen vor der Wurzel in Frage kommen, da die Menge der undissoziierten Säure natürlich

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 851.

kleiner sein muß als die Gesamtkonzentration. Dann betragen die undissoziierten Säuremengen im Wasser in der Reihenfolge der obigen Versuche

0,0613
0,0759
0,1561
0,2461
0,3304
0,3893

Wird nun der Quotient aus den Gesamtkonzentrationen im Amylalkohol und diesen Werten ausgerechnet, so ergibt sich ein konstantes Verteilungsverhältnis:

6,73
6,82
6,90
6,65
6,64
6,50

Auf diesen eigentümlichen Löslichkeitsverhältnissen der Ionen und der undissoziierten Molekeln beruht auch die Tatsache, daß aus stark verdünnten wäßrigen Lösungen nur ganz geringe Mengen von Säuren und Basen in organische Lösungsmittel übergehen, selbst wenn diese die Säuren und Basen besser lösen als Wasser.

Von einer Konstanz des Verhältnisses der Gesamtkonzentrationen zweier Phasen ist auch keine Rede, wenn der untersuchte Stoff in den beiden Schichten ein verschiedenes Molekelgewicht besitzt. Auf diesen Fall ist W. Nernst in seinen schon zitierten grundlegenden Arbeiten besonders ausführlich eingegangen.

Bei der Verteilung von Benzoesäure zwischen 10 ccm Wasser (c_1) und 10 ccm Benzol (c_2) wurden folgende Gesamtkonzentrationen in Grammen gefunden:

c_1	c_2	$c_1 : c_2$
0,0150	0,242	0,062
0,0195	0,412	0,048
0,0289	0,970	0,030

Zur Erklärung dieser Inkonstanz des Verteilungskoeffizienten wies Nernst darauf hin, daß die Benzoesäure in benzolischer Lösung bei nicht zu kleinen Konzentrationen hauptsächlich Doppelmolekeln bildet, wie durch direkte Molekelgewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktserniedrigung nachweisbar ist; dagegen verhält sich die Säure

im Wasser normal. Bei der Bildung der Benzoesäuredoppelmolekeln D aus den einfachen E muß entsprechend der Gleichung

$$2\,E = D$$

nach dem Massenwirkungsgesetze die Beziehung

$$E^2 = K\,D$$

$$E = \sqrt{K\,D}$$

gelten, wenn E und D gleichzeitig die Konzentrationen bedeuten. Der Verteilungssatz verlangt Konstanz für das Verhältnis der Konzentrationen gleichartiger Molekeln in beiden Schichten, also nicht für das Verhältnis $c_1 : c_2$, sondern für $c_1 : \sqrt{c_2}$, wenn man annimmt, daß die benzolische Lösung so gut wie vollständig nur Doppelmolekeln enthält. Diese Quotienten betragen für die obigen Konzentrationen

0,0305
0,0304
0,0293

Diese Konstanz muß freilich bei größeren Verdünnungen aufhören, da dann auch im Benzol die Zahl der einfachen Molekeln — nach den allgemeinen Erfahrungen über Dissoziationen — immer mehr anwächst, so daß keine Proportionalität zwischen E und der Quadratwurzel aus der Gesamtkonzentration mehr vorhanden bleibt. Man kann aber aus der Variation der Werte für $c_1 : \sqrt{c_2}$ den Grad des Zerfalles der Doppelmolekeln in einfache berechnen. Das haben Nernst und später auf dessen Veranlassung sein Schüler Hendrixson[1]) in genauer und eleganter Weise ausgeführt und durch den Versuch die Richtigkeit ihrer Rechnungen dargetan[2]).

Wird die Konzentration der einfachen Molekeln im Benzol mit M_b und im Wasser mit M_w bezeichnet, so ist nach dem Verteilungssatze

$$\frac{M_b}{M_w} = K_v.$$

In der Benzolphase sei weiterhin die Zahl der Doppelmolekeln D, dann ist nach dem Massenwirkungsgesetze

$$D = k\,M_b^2.$$

Nach der ersten Gleichung ist

$$M_b = K_v\,M_w,$$

also

$$D = k\,K_v^2\,M_w^2,$$

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **13**, 73.

[2]) Die Ableitung der Formeln erfolgt hier in einer vom Original etwas abweichenden Form.

oder da $k K_v^2$ konstant gleich K ist, wird

$$D = K M_w^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Die durch direkte Analyse im Benzol gefundene Gesamtkonzentration C_b ist gleich der Summe der einfachen und der doppelten Molekeln

$$C_b = D + M_b$$
$$D = C_b - M_b$$
$$D = C_b - K_v M_w \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt

$$C_b - K_v M_w = K M_w^2$$
$$\frac{C_b - K_v M_w}{M_w^2} = K.$$

Von den zur Berechnung von K nötigen Größen auf der linken Seite der Gleichung sind C_b und M_w durch die Analyse direkt bestimmbar. Nur K_v, der wirkliche Verteilungskoeffizient der Konzentration im Wasser und der Konzentration der einfachen Molekeln im Kohlenwasserstoff, ist nicht bekannt. Dieser ergibt sich aber mit einiger Genauigkeit durch Extrapolation aus den für die kleinsten Konzentrationen berechneten Quotienten der Gesamtkonzentrationen im Kohlenwasserstoff und im Wasser; denn diese Quotienten entsprechen ja Kohlenwasserstoffphasen, die bereits erhebliche Mengen von Einzelmolekeln enthalten.

Als Beispiel sei die Verteilung der Essigsäure zwischen Wasser und Toluol bei 25° angeführt. Unter T und W stehen die gelösten Millimole Säure pro 10 ccm Toluol und Wasser.

T	W	T : W	T	W	T : W
0,0604	3,338	0,0181	1,177	24,772	0,0475
0,170	7,666	0,0222	4,471	54,016	0,0828
0,343	11,714	0,0293	5,750	62,614	0,0918
0,373	12,288	0,0303	6,899	69,512	0,0992
0,502	15,154	0,0331	10,040	84,440	0,1189
0,864	20,633	0,0418	12,690	95,100	0,1365

Eine Konstanz des einfachen Verteilungsverhältnisses ist nicht vorhanden. Bei der Ausrechnung des unter Berücksichtigung von Doppelmolekelbildung im Toluol anzusetzenden Ausdruckes $\sqrt{T : W}$ ergeben sich die Zahlen:

0,0735	0,0436
0,0540	0,0392
0,0501	0,0374
0,0498	0,0374
0,0468	0,0374
0,0450	0,0374

Die Quotienten bei den höchsten Konzentrationen sind also vorzüglich konstant. Ihr Anwachsen bei sinkenden Konzentrationen läßt sich auf den Zerfall der Doppelmolekeln zurückführen. Extrapolieren wir von dem kleinsten angegebenen Werte für T : W gleich 0,0181 bis auf 0,011 und setzen wir diesen in die oben abgeleitete Gleichung

$$\frac{C_b - K_v M_w}{M_w^2} = K$$

ein, so ist K bei den ersten sieben Versuchen

0,0021	0,00145
0,0016	0,0015
0,0016	0,00145
0,0016	

Mit Ausnahme des ersten Wertes ist also der Versuch in trefflichster Uebereinstimmung mit der abgeleiteten Gleichung.

In anderen Fällen wird darauf noch Rücksicht zu nehmen sein, daß in der wäßrigen Lösung elektrolytische Dissoziation vorhanden ist. Dann darf für die Berechnung der Koeffizienten nicht die Gesamtkonzentration im Wasser verwendet werden, sondern nur derjenige Teil, welcher undissoziiert vorliegt. Ein Beispiel hierfür liefert die Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Chloroform. Die Tabelle ist analog der vorhergehenden geschrieben.

C	W	C : W
0,254	0,207	1,22
0,547	0,329	1,66
1,09	0,488	2,24
1,41	0,561	2,51
1,53	0,588	2,60

Zur besseren Berechnung des Verteilungsverhältnisses werden zuerst die undissoziierten Mengen der Pikrinsäure im Wasser W_u nach der Gleichung

$$HPi = C_w + 0{,}082 - \sqrt{0{,}164\, C_w + 0{,}082^2}$$

bestimmt.

W_u	$C : W_u$
0,0875	2,90
0,165	3,32
0,275	3,97
0,329	4,28
0,348	4,39

Auch jetzt ist noch keine Konstanz vorhanden. Berücksichtigt man eine Doppelmolekelbildung im Chloroform, so ist als Verteilungskoeffizient $\sqrt{C} : W_u$ zu berechnen.

5,75
4,99
3,80
3,61
3,55

Der besonders zuerst (bei kleinen Konzentrationen) vorhandene Gang rührt von der Dissoziation der Doppelmolekeln her. Extrapolieren wir den niedrigsten $C : W_u$-Wert auf 2,4, so liefert die Konstante

$$\frac{C_b - K_v M_w}{M_w^2}$$

die Zahlen

5,68
5,59
5,69
5,72
5,70

Es ist auch versucht worden, aus dem Verteilungssatze auf die Existenz noch stärker als doppelt polymerisierter Molekeln zu schließen, was aus dem folgenden Beispiel hervorgeht, bei dem der gelöste Stoff Phenol ist und die Lösungsmittel Wasser und Toluol sind. Die Tabelle ist ohne weiteres verständlich.

T	W	T : W	$\sqrt{T} : W$	$\sqrt[3]{T} : W$
1,244	0,724	1,718	1,54	—
3,047	1,469	2,074	1,19	—
4,667	2,200	2,121	0,98	—
6,446	2,861	2,253	0,89	—
14,960	4,750	3,149	0,81	0,51
17,725	5,346	3,316	0,79	0,48
47,003	7,706	6,100	0,89	0,47
53,783	8,087	6,651	0,91	0,465
90,287	9,651	9,335	0,98	0,466

Bei diesem letzten und allen ähnlichen Versuchen ist freilich zu bedenken, daß bei höheren Radizierungen die Konzentrationen immer kleiner und die Genauigkeiten immer geringer werden. Die Anwendung des Verteilungssatzes zur Bestimmung des Molekelgewichtes gelöster Stoffe hat also praktisch seine Grenze.

In gleicher Weise wie Verteilungssatz und Massenwirkungsgesetz bei den elektrolytischen Dissoziationen und den Dissoziationen von Doppelmolekeln zur Berechnung der entstehenden Gleichgewichte herangezogen werden können, lassen sich auch typische chemische Gleichgewichte untersuchen. Auf Veranlassung von Nernst hat Roloff[1]) zuerst diese Methode zum Studium der Gleichgewichte zwischen Bromkalium und Brom benutzt. Später hat Jakowkin[2]) die analoge Untersuchung für Jod und Jodkalium ausgeführt, die hier — weil sie praktisch von größerem Interesse ist — ausführlich behandelt werden soll.

Jakowkin suchte zu erforschen, in welcher Verbindungsform das Jod in einer Jodjodkaliumlösung vorliegt und wie die neue Jodadditionsverbindung ihrerseits wieder in ihre Bestandteile zerfallen ist. Verteilt man Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff, so stellt sich ein konstantes Verteilungsverhältnis her, das leicht durch Titration des Jods in beiden Phasen bestimmbar ist. Ist in dem Wasser aber Jodkalium gelöst, so erfährt die Verteilung eine Störung, indem sich Jod mit dem Jodkalium zu Jodjodkalium verbindet, das seinerseits wieder bis zu einem gewissen Betrage in Jod und Jodkalium dissoziiert. Dieses abdissoziierte Jod läßt sich nicht durch direkte Titration feststellen, denn dabei würden infolge der Störung des Gleichgewichtes stets neue Jodmengen aus dem Jodjodkalium abgespalten werden, so daß allmählich die ganze gelöste Jodmenge in Reaktion tritt. Schüttelt man aber die wäßrige Jodjodkaliumlösung mit Schwefelkohlenstoff, so wird sich nur das im Gleichgewicht befindliche freie Jod zwischen den beiden Schichten verteilen. Da die Menge Jod in der Schwefelkohlenstoffphase analytisch leicht zu bestimmen und der Verteilungskoeffizient des Jods zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser bekannt ist, läßt sich auch die Menge des freien Jods in der wäßrigen Phase berechnen. Nimmt man an, daß in einer Jodkaliumlösung 1 Mol Jod enthalten ist und x Teile davon frei sind, so werden $1 - x$ Teile an das Jodkalium gebunden sein. Wird das ganze Quantum Jodkalium (die Zahl der Jodkaliummolekeln auf eine Jodmolekel) mit a bezeichnet, so wird

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 341.
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **20**, 19.

$a - (1 - x)$ oder $a - 1 + x$ freies Jodkalium vorhanden sein. Die mit Jod verbundene Jodkaliummenge beträgt $1 - x$. Befindet sich in der Lösung das Gleichgewicht

$$(K\,J\,m\,J_2) \rightleftarrows K\,J + m\,J_2,$$

so ist nach dem Massenwirkungsgesetze

$$[K\,J]\,[J_2]^m = k\,[K\,J\,.\,m\,J_2].$$

Nach Einsetzung der obigen Werte lautet die Dissoziationsgleichung

$$(a - 1 + x)\,x^m = k\,(1 - x).$$

Wird m gleich 1 angenommen, d. h. addiert sich an jede Jodkaliummolekel eine Jodmolekel, so beträgt die Dissoziationskonstante

$$k = \frac{(a - 1 + x)\,x}{(1 - x)}.$$

x (die Menge des freien Jods) ist in Versuchen mit wechselnden Konzentrationen immer durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff nach dem Verteilungssatze zu berechnen, und werden diese Werte in die obige Gleichung eingesetzt, so wird k in der Tat konstant, ein Beweis, daß in der Lösung die Verbindung KJ_3 $(K\,J\,.\,J_2)$ bis zum Dissoziationsgleichgewichte enthalten ist.

Den allgemeinsten Fall der gleichzeitigen Anwendung von Verteilungssatz und Massenwirkungsgesetz behandelt Nernst folgendermaßen. Es finde zwischen einer Anzahl von Stoffen, die in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln gelöst sind, eine Reaktion von dem Schema

$$n_1\,A_1 + n_2\,A_2 + \ldots \rightleftarrows n_1'\,A_1' + n_2'\,A_2' + \ldots$$

statt. Ein Gleichgewicht möge dann eintreten, wenn die Konzentrationen in der einen Phase k_1, k_2 usw. für die Stoffe auf der linken Seite und K_1, K_2 etc. für die Stoffe auf der rechten Seite der Umsetzungsgleichung sind. Die analogen Konzentrationen in der anderen Phase seien p_1, p_2, P_1, P_2 etc. Dann lehrt das Gesetz der chemischen Massenwirkung, daß gelten muß

$$\frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \ldots}{P_1^{n_1'} \cdot P_2^{n_2'} \ldots} = C$$

$$\frac{k_1^{n_1} \cdot k_2^{n_2} \ldots}{K_1^{n_1'} \cdot K_2^{n_2'} \ldots} = C_1.$$

Der Verteilungssatz bietet uns eine Reihe von Gleichungen

$$k_1 = c_1\,p_1$$
$$k_2 = c_2\,p_2$$
$$K_1 = c_3\,P_1$$
$$K_2 = c_4\,P_2 \text{ etc.},$$

worin c_1, c_2 etc. die Verteilungskoeffizienten darstellen. Setzen wir die aus den letzten Gleichungen sich ergebenden Werte für k_1, k_2, K_1, K_2 in die zweite Gleichung des Massenwirkungsgesetzes ein, so wird

$$\frac{p_1^{n_1} \cdot c_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \cdot c_2^{n_2}}{P_1^{n_1'} \cdot c_3^{n_1'} \cdot P_2^{n_2'} \cdot c_4^{n_2'}} = C_1$$

$$\frac{p_1^{n_1}\, p_2^{n_2}}{P_1^{n_1'}\, P_2^{n_2'}} \cdot \frac{c_1^{n_1}\, c_2^{n_2}}{c_3^{n_1'}\, c_4^{n_2'}} = C_1.$$

Für den ersten Quotienten kann man C setzen, und so ergibt sich

$$C_1 = C \frac{c_1^{n_1}\, c_2^{n_2}}{c_3^{n_1'}\, c_4^{n_2'}}.$$

Diese Gleichung besagt, daß, wenn wir den Gleichgewichtskoeffizienten einer bei einer bestimmten Temperatur in einer beliebigen Phase sich abspielenden Reaktion und die Verteilungskoeffizienten sämtlicher Molekelgattungen gegenüber einer zweiten Phase kennen, auch der Gleichgewichtszustand in der zweiten Phase bei der gleichen Temperatur bekannt ist. Dieses Theorem ist deswegen besonders wichtig, weil es lehrt, aus den Verteilungskoeffizienten die Reaktionsfähigkeit in verschiedenen Medien vorherzusagen, nachdem sie in einer einzigen Phase studiert worden ist.

Eine sehr interessante Reihe von Versuchen zum Verteilungssatze haben Hantzsch und seine Schüler[1]) veröffentlicht. Bei der Verteilung besonders von Ammoniak und Aminen zwischen Wasser resp. einer Verbindung vom Wassertypus, wie Aether oder Glyzerin, und Kohlenwasserstoffen, wie Toluol oder Chloroform, ergab sich eine bemerkenswerte Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses von Temperatur und Konzentration. Daß der Verteilungskoeffizient von der Temperatur abhängig ist, hat bereits Nernst hervorgehoben, doch auch gleichzeitig darauf aufmerksam gemacht, daß diese Abhängigkeit im allgemeinen gering ist (siehe S. 3). Bei den hier beobachteten Beispielen ist aber der Temperatureinfluß sehr erheblich, und zwar wird durch zunehmende Temperatur der in der wäßrigen Schicht verbleibende Anteil auf Kosten des im Kohlenwasserstoff gelösten Anteiles fortwährend kleiner. Diese Abnahme erfolgt jedoch nicht linear proportional dem Steigen der Temperatur, sondern nach einer hyperbelähnlichen Kurve, die sich vom Gefrierpunkt des Wassers an mit steigender Temperatur stark krümmt und sich gegen den Siedepunkt

[1]) Hantzsch und Sebaldt, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 258; Hantzsch und Vagt, Ebenda **38**, 705.

des Wassers der Temperaturabszissenachse asymptotisch annähert. Diese Erscheinung spricht dafür, daß die Variation des Teilungskoeffizienten durch eine Veränderung des Stoffes in der wäßrigen Lösung bedingt ist. Diese Veränderung kann nicht auf Verschiebung des Dissoziationsgrades beruhen, wie aus Leitfähigkeitsmessungen von Hantzsch und Graul[1]) hervorgeht, oder auf Doppelmolekelbildung und -zerfall, wie kryoskopische Versuche beweisen[2]). Es kann sich also nur um eine chemische Beeinflussung der gelösten Körper durch das Lösungsmittel handeln, d. h. in diesem Falle um eine Hydratbildung, und diese Versuche stellen eine der wesentlichsten experimentellen Stützen der in neuester Zeit immer mehr in den Vordergrund rückenden Betrachtungen über die chemische Seite des Lösungsvorganges dar. Dieselben Stoffe, deren Verteilungen diese große Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, weisen auch erhebliche Veränderungen der Verteilungskoeffizienten mit der Konzentration auf. Diese Beziehung ist gleichfalls durch Bildung von Hydraten zu erklären, die als solche in dem wasserfreien Lösungsmittel nicht löslich sind. Die Hydratisierung ist als ein von Temperatur und Konzentration abhängiges Gleichgewicht zwischen gelöstem Stoff, Hydrat und Lösungsmittel zu betrachten, ganz analog wie das Gleichgewicht zwischen Ionen und undissoziierten Molekeln bei der elektrolytischen Dissoziation.

Stoffe, wie die hier beteiligten, haben praktisch keinen Verteilungskoeffizienten, da ja das Verhältnis der gelösten Mengen in beiden Phasen mit Temperatur und Konzentration wechselt. Vom allgemeinen Gesichtspunkte lassen sich diese Verhältnisse allerdings besser darstellen, wenn man durch eine Umkehrung des Verteilungssatzes die Beziehung ausspricht: Die Verschiebung des Verteilungskoeffizienten bei stattfindender Beeinflussung des Systems ist ein Maß für die Veränderung, die der verteilte Stoff hierbei erleidet[3]).

Es kann an der Geltung des Verteilungssatzes nichts ändern, wenn an die Stelle der einen Flüssigkeit ein amorpher fester Stoff tritt. Amorphe Stoffe zeigen keine prinzipiellen Unterschiede gegenüber den Flüssigkeiten; ihre Starrheit ist nur eine Folge ihrer höheren Viskosität, und wir sind wohl berechtigt, die amorphen festen Stoffe als Flüssigkeiten mit hoher innerer Reibung anzusehen. Die Anwend-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **30**, 296.

[2]) Paternò, Gazz. chim. ital. **19**, 664; Burch und Marsh, Journ. Chem. Soc. **1889**, 53; Bruni, Gazz. chim. ital. **28**, 259; Hantzsch und Sebaldt, loc. cit.

[3]) Roloff, loc. cit.; Hantzsch und Sebaldt, loc. cit.

barkeit des Verteilungssatzes ergibt sich ohne weiteres aus der folgenden Tabelle, die von F. W. Küster[1]) herstammt, und in der die Verteilung von Aether zwischen Kautschuk und Wasser dargestellt wird. Unter C_k stehen die Gramme Aether in 100 ccm seiner Kautschuklösung und unter C_w die Gramme Aether im gleichen Volumen wäßriger Lösung bei 18 °.

C_k	C_w	$C_k : C_w$	$\sqrt{C_k} : C_w$
3,85	1,24	3,10	1,58
7,96	2,34	3,41	1,21
16,14	4,26	3,79	0,94
20,12	5,07	3,97	0,88
24,49	5,66	4,33	0,87
28,82	6,37	4,40	0,83
31,43	6,99	4,50	0,80
35,09	7,40	4,74	0,80
38,09	7,93	4,80	0,78
49,18	9,18	5,36	0,76

Die Analogie dieser Versuchsreihe mit den vorhin erwähnten, bei denen gelöste Doppelmolekeln mit wachsender Verdünnung eine fortschreitende Dissoziation zeigen, ist vollkommen.

Auch bei den Reaktionen der Kolloide hat man den Verteilungssatz häufig benutzt. Handelt es sich um Vorgänge, für welche ein Kolloid, ein Lösungsmittel und ein dritter Stoff in Betracht kommen — Ausflockungs- und Adsorptionserscheinungen —, so ist für das Verhältnis, in dem sich der dritte Stoff zwischen Kolloid und Lösungsmittel verteilt, von vornherein der Verteilungssatz von Wichtigkeit. Doch ist es notwendig, bei der Deutung der Resultate sehr vorsichtig zu verfahren. Das konstante Verteilungsverhältnis ergibt sich hier nämlich meist nicht als einfacher Quotient der Konzentrationen, sondern man muß eine recht komplizierte Wurzel aus der Konzentration im Lösungsmittel einsetzen. Zehnte Wurzeln oder Wurzeln einer Bruchpotenz sind dabei bekannt geworden. Die Annahme, daß demnach der gelöste Stoff in der Kolloidphase ein entsprechendes Molekelgewicht besitzt, findet ihre Schwierigkeit nicht nur in den Brüchen der Wurzeln, sondern auch darin, daß die für die Kolloidphase berechenbaren Molekelgewichte kleiner als die kleinsten möglichen werden. Wenn z. B. bei der Verteilung von Jod zwischen Wasser (C_w) und Stärke

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 452.

(C_{st}) Konstanz des Ausdruckes $\sqrt{C_w} : C_{st}$ gefunden wird [1]), so müßten die Molekeln des Jods in der Stärke den zehnten Teil des Molekelgewichts im Wasser haben. Da Jod im Wasser sein normales Molekelgewicht besitzt, würden wir zu den unmöglichen Molekelwerten $J_{2,10}$ in der Stärke geführt werden. Zur Umgehung aller dieser Schwierigkeiten muß man wohl annehmen, daß es sich hier nicht um einfache Verteilungen handelt, sondern daß in diesen Fällen Oberflächenwirkungen des Kolloids ausschlaggebend sind.

Für feste Lösungen behält der Verteilungssatz seine völlige Anwendbarkeit bei. Die Verteilung von Thiophen zwischen flüssigem und kristallisiertem Benzol liefert nach Beckmann [2]) die folgenden Zahlen, wobei C_{fest} die Thiophenkonzentration im kristallisierten und $C_{fl.}$ die im flüssigen Benzol ausdrücken.

$C_{fl.}$	C_{fest}	$C_{fest} : C_{fl.}$
1,22	0,48	0,395
2,28	0,99	0,435
2,87	1,29	0,45
3,42	1,49	0,44
4,50	1,87	0,415
6,44	2,66	0,415
11,20	4,38	0,39

Zu demselben Ergebnis führen die von Bruni [3]) angestellten Untersuchungen über die Verteilung von Piperidin zwischen kristallisiertem und flüssigem Benzol.

$C_{fl.}$	C_{fest}	$C_{fest} : C_{fl.}$
0,553	0,072	0,13
1,37	0,155	0,11
2,50	0,216	0,09
3,21	0,313	0,10
4,20	0,499	0,12
4,68	0,615	0,13

Diese Erscheinung bildet auch den Grund für die Okklusion mancher fester Stoffe durch andere, z. B. das Mitreißen gewisser

[1]) F. W. Küster, Lieb. Ann. d. Chem. **283**, 360.
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 612.
[3]) Gazz. chim. ital. **28**, I, 259.

Fremdstoffe bei der Niederschlagsbildung. Infolge der begrenzten Möglichkeit zur Bildung fester Lösungen ist auch diese Verteilung bei Gegenwart einer festen Phase beschränkt[1]).

Als Grenzfall kann hier die Tatsache angegliedert werden, daß ein fester Stoff in einer Flüssigkeit bei gegebener Temperatur eine bestimmte Löslichkeit besitzt. Wird ein fester Stoff im Ueberschuß bis zur Sättigung mit einer Flüssigkeit geschüttelt, so resultiert ein zweiphasiges System, in welchem sich der feste Stoff zwischen der festen und flüssigen Phase konstant zu verteilen hat

$$\frac{C_{fest}}{C_{fl.}} = \text{konst.}$$

Da in der festen Schicht der Stoff stets in der gleichen Konzentration (als reiner Körper) vorliegt, so muß der Konstanz von C_{fest} auch die von $C_{fl.}$ entsprechen, woraus die Tatsache von der konstanten Löslichkeit folgt. Dieselbe Betrachtung gilt gleichfalls für die Löslichkeit zweier, nicht völlig mischbarer Flüssigkeiten.

Ein von diesen Gebilden nicht prinzipiell verschiedenes zweiphasiges System wird aus einer Flüssigkeit und einem Gasraum zusammengesetzt. Auch zwischen diesen beiden Phasen muß sich ein konstantes Verteilungsgleichgewicht ausbilden können.

Die hier auftretenden Erscheinungen sind wenigstens teilweise schon lange bekannt und haben ihren Ausdruck in dem Henryschen Gesetze gefunden, wonach jedes Gas in jeder Flüssigkeit um so löslicher ist, je größer sein Druck über der Flüssigkeit wird. Da bei den Gasen die Konzentrationen durch die Drucke gemessen werden, so heißt das, daß das Verhältnis der Konzentrationen eines Gases im Gasraum und in der Lösung konstant ist[2]).

Zum Beweise des Henryschen Gesetzes kann die folgende Tabelle dienen, die von Khanikow und Luginin[3]) herrührt und die Löslichkeit von Kohlendioxyd in Wasser behandelt. Unter p steht der Gasdruck, unter A der Absorptionskoeffizient und unter A : p ihr nach dem Henryschen Gesetze konstantes Verhältnis.

---

[1]) Ueber die Benutzung des Verteilungssatzes bei isomorphen Mischungen vgl. Küster und Würfel, Zeitschr. physik. Chem. **50**, 65, und Küster und Dahmer, ebenda **51**, 222, sowie Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus, Leipzig 1908, S. 18—20.

[2]) Vgl. van't Hoff, Zeitschr. physik. Chem. **1**, 488.

[3]) Ann. chim. phys. [4] **11**, 412.

p	A	A : p
80,9	1,1619	0,01436
128,9	1,8647	0,01447
147,0	2,1623	0,01471
200,2	2,9076	0,01451
218,9	3,1764	0,01452
236,9	3,4857	0,01472
255,4	3,7152	0,01455
273,8	4,0031	0,01463
311,0	4,5006	0,01447

Eine bedeutsame Erweiterung des Henryschen Gesetzes (1803) gab Dalton (1807), indem er zeigte, daß sich Gasgemenge in Flüssigkeiten so auflösen, als ob jedes Gas für sich allein mit seinem Partialdruck vorhanden wäre.

Trotz dem allgemeinen Charakter aller Gasgesetze als Näherungsgesetze besitzt das Henrysche Gesetz eine recht beträchtliche Genauigkeit. Bei sehr stark löslichen Gasen sind allerdings Abweichungen wegen der durch die großen Mengen des gelösten Stoffes veränderten Natur des Lösungsmittels vorauszusehen. Außerdem ergibt sich aus den Betrachtungen über den Verteilungssatz, daß nur dann Konstanz des Verhältnisses der Gesamtkonzentrationen auftreten kann, wenn das gelöste Gas nicht mit dem Lösungsmittel reagiert resp. in der Lösung irgendwelche Veränderungen — Dissoziationen, Polymerisationen [1]) — erfährt.

Ganz besonders sei hier die nachstehende Ueberlegung hervorgehoben. Im Sinne des Henryschen Gesetzes besteht Proportionalität zwischen Dampfdruck und Konzentration eines gelösten Gases oder Dampfes. Da weiterhin die Konzentrationen gelöster Stoffe und ihre osmotischen Drucke proportional sind, so müssen die Gesetze des Gasdruckes auch für den osmotischen Druck gelten, eine Beziehung, welche die Grundlage der modernen Lösungstheorie bildet (van't Hoff).

Bei der hier gewählten Form der Darstellung erscheint das Henrysche Gesetz als ein Spezialfall des Verteilungssatzes, der zuerst bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei begrenzt mischbaren Flüssigkeiten begründet wurde. Man kann aber auch umgekehrt die Lehre von dem konstanten Konzentrationsverhältnis eines Stoffes in zwei Lösungsmitteln als einen besonderen Fall des Henryschen Gesetzes betrachten [2]). Werden eine Lösung von Stoff C in einem Lö-

[1]) Vgl. van't Hoff, l. c.

[2]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 8, 110.

sungsmittel L und eine zweite Lösung desselben Stoffes in einem mit L nicht mischbaren Lösungsmittel L_1 ins Gleichgewicht mit demselben Dampfraum gesetzt, so enthalten die beiden Lösungen den Stoff C entsprechend seinem Dampfdruck, denn C muß jedenfalls eine — wenn auch vielleicht sehr kleine — Tension besitzen. Werden die beiden Lösungen nunmehr in direkte Berührung gebracht, so darf sich an den Konzentrationen nichts ändern, da zwei Systeme, die auf irgendeine Weise im Gleichgewicht sind, es auf jede Weise sein müssen. Demnach ergibt sich der Verteilungskoeffizient als das Verhältnis der beiden Absorptionskoeffizienten des gasförmigen gelösten Stoffes. Man kann bei den nahen Beziehungen zwischen Gasen und gelösten Stoffen diesen Fall als eine vollkommene Analogie des Henryschen Gesetzes auffassen, indem eines der beiden Lösungsmittel die Rolle des Gasraumes spielt. Demgemäß definiert Nernst im weiteren Sinne den Teilungskoeffizienten eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln als dasjenige Konzentrationsverhältnis, bei welchem der betreffende Stoff in den über den beiden Lösungen lagernden Gasgemischen gleichen Partialdruck besitzt.

Als Grenzfall der Anwendung des Henryschen Gesetzes kann die Erfahrung betrachtet werden, daß jede Flüssigkeit einen konstanten Dampfdruck besitzt. Flüssigkeit und Dampfraum bilden ein zweiphasiges System, und es muß sich zwischen den Konzentrationen der Flüssigkeit in beiden Phasen ein Gleichgewichtsverhältnis einstellen. Da die Konzentration in der flüssigen Phase konstant (gleich dem reinen Stoff) ist, so ist notwendigerweise auch die Konzentration des vergasten Anteiles konstant, woraus die stets konstante — nur von der Temperatur abhängige — Tension jeder Flüssigkeit folgt.

Daran schließt sich sofort die Tatsache an, daß eine Lösung einen geringeren Dampfdruck als das Lösungsmittel besitzt. Durch die Auflösung wird nämlich die Konzentration der Flüssigkeit in der flüssigen Schicht erniedrigt, weswegen auch ihre Konzentration im Gasraum zurückgehen und die Tension sinken muß.

Reines Wasser mit der Tension 760 mm (bei 100°) enthält im Liter 55,5 Mol, wie leicht zu berechnen ist, da 1 Liter Wasser 1000 g wiegt und das Molekelgewicht 18 beträgt: $\frac{1000}{18} = 55{,}5$. Durch Auflösung von 1 Mol Rohrzucker sinkt die Wassernormalität der flüssigen Schicht auf 54,5 und der Dampfdruck fällt um $\frac{1}{55{,}5}$ 760 mm

gleich 13,7. Tammann[1]) maß die Dampfdruckerniedrigung von einfach normalen wäßrigen Lösungen bei

Phosphorsäure . . .	zu	14,0 mm
Milchsäure	„	12,4 „
Glykokoll	„	12,2 „
Asparagin	„	12,4 „

Raoult[2]) erhielt ganz analoge Resultate bei anderen Lösungsmitteln. Wenn auf 100 Mol des Lösungsmittels 1 Mol gelöster Substanz kommt, so ist der Bruchteil der Dampfdruckabnahme bei

Wasser	0,0102
Schwefelkohlenstoff .	0,0105
Aether	0,0096
Benzol	0,0106.

Die relative Dampfdruckerniedrigung muß von der Temperatur unabhängig sein, da sie ja allein von der Konzentrationsabnahme des Lösungsmittels bedingt wird (Gesetz von Babo 1848).

Aehnliche Berechnungen gelten, wenn auch der gelöste Stoff einen nicht zu vernachlässigenden Dampfdruck[3]) besitzt und in größeren Mengen vorliegt. Handelt es sich z. B. um eine Mischung von Toluol in Benzol, so ist der Gesamtdruck aus den Drucken der beiden Flüssigkeiten herzuleiten. Im idealen Falle wird der Dampfdruck der Lösung zweier Flüssigkeiten A und B, welche die Einzeltensionen P_a und P_b haben, und von denen in der Mischung a Molprozente A und 100 — a Molprozente B enthalten sind, gleich

$$\frac{a}{100} P_a + \frac{100 - a}{100} P_b.$$

Doch ist diese einfache Beziehung im allgemeinen nur dann erfüllt, wenn keine Veränderungen der Molekelgewichte beim Uebergange aus dem einen in den anderen Aggregatzustand stattfinden, und wenn — bei großen Konzentrationen — chemisch indifferente und physikalisch nahestehende Flüssigkeiten vorliegen; sonst treten infolge gegenseitiger Beeinflussungen Abweichungen von der einfachen Formel auf.

Man pflegt die gesetzmäßige Dampfdruckerniedrigung verdünnter Lösungen als das Raoultsche Gesetz derart auszusprechen, daß die relative Dampfdruckerniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Auflösen einer fremden Substanz erfährt, gleich der Anzahl der gelösten

[1]) Ann. Physik **24**, 523.
[2]) Compt. rend. **103**, 1125; **107**, 442.
[3]) Vgl. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **8**, 124 ff.; Planck, ebenda **2**, 405.

Molekeln n dividiert durch die Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels N ist. Bedeuten p die Tension des Lösungsmittels und p_1 die der Lösung, so ist

$$\frac{p - p_1}{p_1} = \frac{n}{N}.$$

Die Wichtigkeit dieser Gleichung für die Theorie der Lösungen und die Kenntnis der Molekelgewichte gelöster Stoffe ist zu bekannt, als daß hier näher darauf eingegangen zu werden brauchte.

In analoger Weise hat Nernst die Frage der Löslichkeitsverminderung dargestellt. Bei den anfangs besprochenen typischen Fällen des Verteilungssatzes handelte es sich um zwei gegenseitig nur wenig mischbare Flüssigkeiten und einen dritten Stoff, der in beiden löslich war. Die Verhältnisse vereinfachen sich, wenn der Stoff nur in einer der beiden Flüssigkeiten löslich ist und sein Einfluß auf ihre gegenseitige Mischbarkeit untersucht wird. Werden die beiden Flüssigkeiten F und F_1 miteinander geschüttelt, so bildet sich eine gesättigte Lösung von F_1 in F und eine zweite gesättigte von F in F_1. Durch den Zusatz von Stoff C, der sich praktisch nur in F, nicht aber in F_1 lösen soll, wird der Dampfdruck von F entsprechend dem Verhältnis $\frac{n}{N}$ vermindert, weshalb nach dem Henryschen Gesetze auch die Konzentration von F in F_1 im gleichen Maße zurückgehen muß. Es findet also eine Löslichkeitsverminderung statt, welche denselben Gesetzen wie die Dampfdruckerniedrigung folgt. Ist die anfängliche Löslichkeit L_0 und die verminderte L, so besteht die Beziehung

$$\frac{L_0 - L}{L} = \frac{n}{N},$$

wofür die nachfolgende Tabelle von Nernst ein sehr gutes Beispiel liefert.

Löslichkeitserniedrigung von Valeriansäure in Wasser durch Zusätze.

Zusatz	g	L	L_0	$\frac{L_0 - L}{L}$	$\frac{n}{N}$
—	—	—	10,48	—	—
Benzol	0,182	9,90	—	0,0586	0,0573
„	0,431	9,39	—	0,1161	0,1350
Chloroform	0,150	10,17	—	0,0305	0,0309
Menthol	0,246	10,11	—	0,0366	0,0388
Kampfer	0,160	10,18	—	0,0295	0,0259
„	0,970	8,81	—	0,1895	0,1550

Die Uebereinstimmung der beiden letzten Kolumnen ist befriedigend; doch hat besonders F. W. Küster[1]) darauf aufmerksam gemacht, daß die Gleichheit der relativen Löslichkeitserniedrigung und des Molverhältnisses bei höheren Konzentrationen aufhören kann.

Aus der Gleichung der Löslichkeitserniedrigung läßt sich natürlich ebenso wie aus der entsprechenden Dampfdruckformel das Molekelgewicht berechnen. Ersetzen wir die Mole durch die Quotienten von Gewicht und Molekelgewicht, so wird

$$n = \frac{g_s}{M_s} \quad \text{und} \quad N = \frac{g_L}{M_L}.$$

Also ist

$$\frac{L_0 - L}{L_0} = \frac{g_s}{M_s} \cdot \frac{M_L}{g_L},$$

$$M_s = M_L \frac{g_s}{g_L} \frac{L}{L_0 - L}.$$

Versuche von Nernst[2]), Küster[3]) und Tollozko[4]) haben die Richtigkeit dieser Formel bestätigt.

Auch fest-gasförmige Systeme lassen sich vom Standpunkte des Henryschen Gesetzes aus ansehen. Ebenso wie die Flüssigkeiten müssen auch feste Stoffe eine bei jeder Temperatur bestimmte Tension — den Sublimationsdruck — aufweisen, und kristallwasserhaltige Verbindungen werden stets eine konstante Wasserspannung besitzen.

Man kann schließlich alle dissoziablen Stoffe als Lösungen des abdissoziierenden Bestandteils in dem zurückbleibenden auffassen. Eine Verbindung wie $CaCO_3$ erscheint dann als eine bestimmte feste Lösung von flüchtigem CO_2 in nicht flüchtigem CaO, und demnach muß jeder Temperatur ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis von Kohlendioxyd in der festen und in der Gasphase entsprechen: der Dissoziationsdruck bei gegebener Temperatur ist konstant. Das sind Folgerungen von größter Tragweite, denn sie werfen ein ganz neues Licht auf das Wesen chemischer Verbindungen.

Diese kurze Zusammenstellung zeigt, wie wichtig der Verteilungssatz für zahlreiche Probleme der reinen und angewandten Chemie ist. Ein großer gemeinsamer Gedanke verbindet scheinbar weit abliegende

---

[1]) Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie. Heidelberg 1907, S. 432.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **6**, 16.

[3]) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **27**, 328.

[4]) Zeitschr. physik. Chem. **20**, 389.

Vorgänge zu einem neuen Ganzen, in dem viele Erfahrungen eine andere Gestalt annehmen wie bisher. Für die Oekonomie der geistigen Arbeit sind große Gesichtspunkte und neue Verknüpfungen unserer Kenntnisse absolut erforderlich, denn nur so vertieft und erweitert sich unser Wissen.

Im nachfolgenden sind die wichtigsten, in der Literatur angegebenen Verteilungskoeffizienten zwischen zwei flüssigen Phasen zusammengestellt.

Die Flüssigkeitspaare sind geordnet in folgender Reihenfolge:

I. Wasser und Aether,
II. Wasser und Aethylenbromid,
III. Wasser und Amylalkohol,
IV. Wasser und Benzol,
V. Wasser und Bromoform,
VI. Wasser und Chloroform,
VII. Wasser und Phenol,
VIII. Wasser und Schwefelkohlenstoff,
IX. Wasser und Tetrachlorkohlenstoff,
X. Wasser und Toluol,
XI. Wasser und Xylol (o, m, p),
XII. Alkohol und Schwefelkohlenstoff,
XIII. Glyzerin und Aether,
XIV. Glyzerin und Amylalkohol,
XV. Glyzerin und Chloroform.

Die gelösten Stoffe sind in jeder Gruppe alphabetisch geordnet.

Die Schreibart der Tabellen ist ohne weiteres verständlich. M bedeutet Mol, m Millimol, t Temperatur und (D) unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation.

Benutzte Publikationen:

F. Auerbach, Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 353 (A.).
Berthelot und Jungfleisch, Ann. chim. phys. [4] **26**, 396, 408 (B. u. J.).
O. W. Brown, Journ. Phys. Chem. **2**, 51 (Br.).
Calvert, Zeitschr. physik. Chem. **38**, 513 (C.).
Mc Crae und Wilson, Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 11 (Cr. u. W.).
Dawson und Mc Crae, Trans. Chem. Soc. **79**, 493 (D. u. C.).
Dawson und Grant, Trans. Chem. Soc. **81**, 512 (D. u. G.).
Fox, nach Abegg, Fox und Herz, Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 129 (F.).
Hantzsch und Sebaldt, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 258 (H. u. S.).
Hantzsch und Vagt, Zeitschr. physik. Chem. **38**, 705 (H. u. V.).
Hendrixson, Zeitschr. anorg. Chem. **13**, 73 (Hx.).
Herz und Fischer, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4746; **38**, 1138 (H. u. F.).

Herz und Lewy, Zeitschr. f. Elektrochem. **1905**, 818; Sitzungsber. d. Schl. Ges. für Vaterländische Kultur. Naturwissenschaftl. Sektion **1906**, 1 (H. u. L.).
Jakowkin, Zeitschr. physik. Chem. **18**, 585; **29**, 613 (Jn.).
E. A. Klobbie, Zeitschr. physik. Chem. **24**, 615 (Kl.).
F. W. Küster, Zeitschr. physik. Chem. **16**, 162 (Kr.).
Kuriloff, Zeitschr. physik. Chem. **25**, 418 (K.).
Morgan und Benson, Zeitschr. anorg. Chem. **55**, 356 (M. u. B.).
H. Morse, Zeitschr. physik. Chem. **41**, 709 (M.).
Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **8**, 110 (N.).
R. Riedel, Zeitschr. physik. Chem. **56**, 243 (Rd.).
E. H. Riesenfeld, Zeitschr. physik. Chem. **41**, 347 (R.).
E. H. Riesenfeld, zit. nach F. Jüttner, Zeitschr. physik. Chem. **38**, 74 (R.).
Rothmund und Wilsmore, Zeitschr. physik. Chem. **40**, 611 (R. u. W.).
Sherill, Zeitschr. physik. Chem. **43**, 705 (Sh.).
Winther, Zeitschr. physik. Chem. **60**, 563 (W.).

I. Wasser (W) und Aether (Ae).

1. Aethylalkohol bei 25° (M. u. B.).

W	0,0116	0,0289	0,0543	0,0689	0,102 g/ccm
Ae	0,0164	0,0496	0,0833	0,1127	0,1896
W : Ae . . .	0,707	0,583	0,652	0,611	0,538

2. Benzoesäure bei 10° (B. u. J.).

W	0,00304	0,00258	0,00150	0,00110 g/10 ccm
Ae	0,277	0,227	0,119	0,078
W : Ae . . .	0,011	0,0114	0,0126	0,0141

3. Bernsteinsäure bei 15° (B. u. J.).

W	0,486	0,420	0,365	0,236	0,121	0,070	0,024 g/10 ccm
Ae	0,073	0,067	0,061	0,041	0,022	0,013	0,0046
W : Ae . . .	6,6	6,3	6,0	5,7	5,4	5,2	5,2

4. Chloralhydrat (H. u. V.).

t	0°	10°	20°	30°
W	0,178	0,178	0,180	0,180 M/L
Ae	0,764	0,764	0,766	0,766
W : Ae . . .	0,233	0,233	0,235	0,236

5. Chromrhodanid (H. u. V.).

t	0°	8°	20°	30°
W	0,00707	0,00773	0,00893	0,0102 M/L
Ae	0,0092	0,0085	0,0072	0,0059
W : Ae . . .	0,768	0,906	1,240	1,720

6. Cyanessigsäure (H. u. S.).

t	0°	10°	21°	30°
W	0,0008166	0,0008994	0,0009095	0,0010318
Ae	0,0005001	0,0004241	0,0003482	0,0003355
W : Ae . . .	1,63	2,12	2,61	3,08

7. Eisenrhodanid bei 25° (H. u. V.).

W	Ae		W : Ae
0,0202	0,0108	M i. 32,5 L	1,87
0,0119	0,0034	65,1	3,51
0,0066	0,00093	132,8	7,07
0,0035	0,00025	264,4	13,95

8. Eisenrhodanid (H. u. V.).

t	0°	10°	20°	30°	35°	
W	0,0089	0,0127	0,0165	0,0196	0,0207	M/L
Ae	0,0167	0,0128	0,0091	0,0059	0,0048	
W : Ae	0,532	0,995	1,814	3,303	4,32	

9. Essigsäure (H. u. S.).

t	0°	25°
W	0,0014369	0,0014559
Ae	0,0007058	0,0006647
W : Ae	2,031	2,19

10. Essigsäure bei 25° (M. u. B.).

W	0,0044	0,0200	0,0694	0,0768	0,1152 g/ccm
Ae	0,0025	0,0101	0,0370	0,0364	0,0616
W : Ae	1,76	1,98	1,88	2,11	1,87

11. Formaldehyd (H. u. V.).

t	0°	10°	20°	
W	0,0577	0,0582	0,0582	M/L
Ae	0,0068	0,0063	0,0063	
W : Ae	8,5	9,23	9,23	

12. Malonsäure bei 15° (Kl.).

W	4,63	11,60	20,45	27,43	33,63	34,17 g/100 g
Ae	0,72	2,19	5,01	9,52	21,69	30,44
W : Ae	6,43	5,30	4,08	2,88	1,55	1,12

13. Oxalsäure bei 11° (B. u. J.).

W	0,473	0,436	0,304	0,203 g/10 ccm
Ae	0,052	0,046	0,031	0,0205
W : Ae	9,0	9,5	9,8	9,9

14. Quecksilberchlorid (H. u. S.)[1]).

t	0°	10°	17,5°	25°	
W	0,0056	0,0066	0,0090	0,0095	M/50 ccm
Ae	0,01407	0,01415	0,02150	0,02076	
W : Ae	0,391	0,467	0,419	0,429	

[1]) Vgl. Strömholm, Zeitschr. physik. Chem. **44**, 70.

15. Quecksilbercyanid bei 25° (Sh.).

W	0,44 M/L
Ae	0,01
W : Ae . .	44

16. Salpetersäure (R.)[1]).

W . . .	4,98	2,77	1,77	0,997	0,531	0,233	0,117	0,0584 M/L
Ae . . .	3,43	1,19	0,354	0,0904	0,0242	0,00523	0,00211	0,000558
W : Ae .	1,45	2,34	5,01	11,0	21,9	44,5	55,6	105
(D) W : Ae	0,873	0,935	1,40	2,20	3,07	5,78	6,67	10

17. Trimethylamin (H. u. V.).

t	0°	10°	20°	30°
W	0,0539	0,0498	0,0444	0,0394 M/L
Ae	0,0082	0,0124	0,0178	0,0228
(D) W : Ae . . .	6,33	3,86	2,40	1,66

II. Wasser (W) und Aethylenbromid (Ab).

Diäthyltartrat bei 20° (W.).

W	2,03	3,23	5,25	6,17	8,33
Ab	0,30	0,51	0,87	1,06	1,60
W : Ab	6,77	6,33	6,04	5,82	5,21

III. Wasser (W) und Amylalkohol (Am).

1. Ammoniak bei 20° (H. u. F.).

Am . . .	0,1224	0,3461	0,5455	0,8422	1,549	2,874 m/10 ccm
W	0,8917	2,4083	3,6406	5,795	10,165	19,70
Am : W . .	0,137	0,144	0,149	0,145	0,151	0,146

2. Ammoniak bei 25° (H. u. F.).

Am	0,5736 m/10 ccm
W	3,991
Am : W	0,144

3. Arsenige Säure bei 25° (A.).

W	44,9	88,7	180,0 m/L
Am	8,2	16,4	32,4
W : Am . . .	5,48	5,41	5,55

4. Bernsteinsäure bei 20° (H. u. F.).

Am	0,1888	0,7077	2,7147	5,1995	7,119 m/10 ccm
W	0,2684	1,0373	4,0495	8,099	11,555
Am : W . . .	0,703	0,682	0,670	0,642	0,616

[1]) Vgl. Tanret, Bull. Soc. Chim. [3] **17**, 497; Bogdan, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 824, **12**, 489.

5. Borsäure bei 25° (F. vgl. A.)[1]).

W	265,8	196,5	159,6	126,0	64,6 m/L
Am	76,6	59,5	47,5	37,1	19,76
W : Am . .	3,47	3,30	3,36	3,40	3,27

6. Cadmiumchlorid bei 25° (H. u. L.).

Am	0,00563	0,00899	0,0147	0,0229	0,0309 m/1 ccm
W	1,79	2,51	3,66	4,71	5,23
Am : W . .	0,00314	0,00359	0,00401	0,00487	0,00591

7. Cadmiumjodid bei 25° (H. u. L.).

Am	0,00554	0,0824	0,215	0,898	1,59 m/1 ccm
W	0,0143	0,0911	0,220	1,03	2,08
Am : W . .	0,389	0,904	0,976	0,875	0,765

8. Essigsäure bei 20° (H. u. F.).

Am	0,8034	3,304	7,296	9,481	12,08 m/10 ccm
W	0,8838	3,515	7,944	10,245	13,26
Am : W . .	0,909	0,941	0,918	0,925	0,911

9. Essigsäure bei 25° (H. u. F.).

Am	7,961 m/10 ccm
W	8,526
Am : W	0,934

10. Formaldehyd bei 25° (H. u. L.).

Am	0,995	1,81	3,13	6,07	7,68 m/1 ccm
W	0,326	0,709	1,61	4,12	6,98
Am : W . .	3,06	2,56	1,94	1,47	1,10

11. Jod bei 25° (H. u. F.).

Am	2,78	5,99	6,72 m/10 ccm
W	0,0127	0,0255	0,0267
Am : W . . .	220	230	250

12. Methylamin bei 25° (H. u. F.).

Am	0,3804	1,070	1,759	2,315	2,981	3,974	m/10 ccm
W	1,155	3,036	5,054	6,429	8,126	10,613	
Am : W . .	0,330	0,352	0,348	0,360	0,367	0,374	

13. Oxalsäure bei 20° (H. u. F.).

Am . . .	0,1451	0,3273	0,7233	1,717	2,550	3,400	4,300 m/10 ccm
W . . .	0,6806	1,275	2,364	4,599	6,699	8,279	10,029
(D) Am : W	0,31	0,34	0,38	0,43	0,43	0,47	0,47

[1]) Vgl. Mueller und Abegg, Zeitschr. physik. Chem. **57**, 513.

14. Phenol bei 25° (H. u. F.).

Am	0,75	1,1	2,6	54,1	56,3 m/10 ccm
W	0,047	0,07	0,16	3,83	3,9
Am : W . . .	16	15,7	16,2	14,1	14,4

15. Pikrinsäure bei 25° (H. u. F.).

Am	0,09296	0,1850	0,5182	1,079	1,638	2,549 m/10 ccm
W	0,05531	0,09203	0,1869	0,3161	0,4471	0,6423
(D) Am : W .	10,07	7,1	6,82	6,9	6,65	6,5

16. Triäthylamin bei 25° (H. u. F.).

Am	2,273	4,408	6,418 m/10 ccm
W	0,0875	0,1664	0,2474
Am : W . . .	26,0	26,5	26,0

17. Wasserstoffsuperoxyd bei 25° (C.).

Am	13,4	28,0	41,9	65,0	94,5	130,0 m/L
W	94,0	193,5	296,7	460,0	670,0	911,0
W : Am . . .	7,01	6,91	7,08	7,08	7,09	7,01

18. Wasserstoffsuperoxyd bei 0° (C.).

Am	30,3	61,5	112,5 m/L
W	202,5	407,6	748,9
W : Am	6,68	6,62	6,66

IV. Wasser (W) und Benzol (B).

1. Aceton bei 25° (H. u. F.).

B	2,065	5,757	8,967	12,045	20,717	23,947 m/10 ccm
W	2,200	6,089	9,185	12,083	19,367	22,167
B : W . . .	0,938	0,945	0,976	0,997	1,070	1,080

2. Aethylalkohol bei 25° (M. u. B.).

W	0,040	0,0693	0,160	0,262 g/ccm
B	0,0385	0,0683	0,1316	0,1936
W : B . . .	1,04	1,02	1,22	1,36

3. Benzoesäure bei 20° (N. vgl. Hx.).

W . .	0,0163	0,0244	0,0452	0,0788	0,1500	0,1952	0,289 g/100 ccm
B . . .	0,0535	0,099	0,273	0,737	2,42	4,12	9,7
(D) W : B	0,246	0,207	0,146	0,097	0,058	0,045	0,028
W^2 : B .	—	—	—	—	0,0093	0,0092	0,0087

4. Blausäure (H. u. V.).

t	7°	20°
W	0,0574	0,0572
B	0,0148	0,0154
W : B . . .	3,88	3,72

5. Chloressigsäure bei 25° (H. u. F.).

B	0,208	0,522	0,729	2,533	3,177	4,209 m/10 ccm
W . . .	7,570	16,049	21,191	63,916	71,856	80,420
B : W . .	0,0275	0,0325	0,0344	0,0396	0,0442	0,0523
$\sqrt{B}$: W .	0,0603	0,0470	0,0403	0,0249	0,0248	0,0255

6. Cyanessigsäure (H. u. S.).

t	6°	25°
W	0,0013356	0,0015287
B	0,0002316	0,0002216
W : B . . .	5,8	6,9

7. Diäthyltartrat bei 20° (W.).

W	3,68	6,27	9,12	11,84
B	0,68	1,09	2,27	3,48
W : B	5,41	5,76	4,01	3,40

8. Essigsäure bei der Gefriertemperatur (N.).

W	0,245	0,314	0,375	0,500 g/5,075 g
B	0,043	0,071	0,094	0,149 g/31,5 g
W : B . . .	5,7	4,4	4,0	3,4
W^2 : B . .	1,40	1,39	1,49	1,67

9. Essigsäure (H. u. S.).

t	6°	18,5°
W	0,0020003	0,0019876
B	0,00003482	0,00003638
W : B . . .	57,6	54,6

10. Essigsäure bei 25° (H. u. F.).

B	0,159	0,554	1,580	2,559	7,586	9,053 m/10 ccm
W . . .	5,793	13,821	25,867	32,984	63,660	69,974
B : W . .	0,0274	0,0401	0,0610	0,0776	0,1191	0,1294
$\sqrt{B}$: W .	0,069	0,054	0,049	0,048	0,043	0,043

11. β-Naphtol (K.).

B	0,0920	0,1017	0,1865	0,3033 g/10 ccm
W . . .	0,00145	0,00161	0,00252	0,00440
B : W . .	65	63	73	68

12. Phenol bei der Gefriertemperatur (N.).

W	0,038	0,077	0,159	0,253	0,39 g/30 g
B	0,017	0,051	0,123	0,327	0,75 g/13,46 g
W : B . . .	2,24	1,51	1,30	0,77	0,52
W^2 : B . . .	0,085	0,116	0,205	0,196	0,203

13. Phenol bei 25° (R. u. W.).

W . . .	0,5299	0,4523	0,3660	0,2578	0,1013	0,0272 M/L
B . . .	6,487	5,040	2,978	1,254	0,279	0,062
W : B . .	0,0817	0,0897	0,1229	0,2056	0,363	0,437

14. Pikrinsäure (K.).

W	0,02609	0,02080	0,01882	0,01320	0,00973 M/L
B	0,09401	0,0779	0,06184	0,0359	0,01977
(D) B : W .	38	41	39	42	38

15. Pyridin bei 25° (H. u. S.).

W . .	0,001480	0,000760	0,000380	0,000208	0,000112 M/50 ccm
B . .	0,004360	0,002260	0,001100	0,000546	0,000274
W : B .	0,339	0,339	0,345	0,381	0,401

16. Pyridin (H. u. S.).

t	5,5°	25°	50°
W	0,000456	0,000390	0,000314 M/50 ccm
B	0,000928	0,001004	0,001088
W : B . . .	0,491	0,388	0,289

17. Quecksilberbromid bei 25° (Sh.).

W	0,017	0,01147	0,00953	0,00634	0,00320 M/L
B	0,0194	0,01303	0,01074	0,00715	0,00353
W : B . . .	0,876	0,88	0,89	0,89	0,90

18. Quecksilberchlorid bei 25° (Sh.).

W	0,263 M/L
B	0,0197
W : B	13,4

19. Quecksilberjodid bei 25° (Sh.).

W	0,00013 M/L
B	0,00493
W : B	0,026

20. Salizylsäure bei 18° (N. vgl. Hx.).

W . . .	0,0363	0,0668	0,126	0,558	0,756	0,912 g/544 g
B . . .	0,0184	0,0504	0,146	1,65	2,81	4,34
(D) W : B .	0,517	0,496	0,404	0,234	0,196	0,158
W^2 : B . .	—	—	—	0,194	0,203	0,192

21. Trimethylamin bei 25° (H. u. F.).

B . . .	0,295	0,670	1,237	2,328	3,474	5,861 m/10 ccm
W . . .	0,584	1,377	2,474	4,663	6,760	11,135
B : W . .	0,505	0,486	0,500	0,499	0,514	0,526

V. Wasser (W) und Bromoform (Bf).

1. Ammoniak bei 25° (H. u. L.).

Bf	0,0700	0,131	0,235	0,362	0,417 m/ccm
W	2,59	4,18	6,30	8,05	8,53
Bf : W . .	0,0271	0,312	0,0373	0,0449	0,0489
$\sqrt{Bf}$: W .	0,102	0,0866	0,0770	0,0747	0,0757

2. Brom bei 25° (Jn.).

W . . .	5,424	3,838	2,368	1,348	0,766	0,366 M/L
Bf . . .	373,6	264,7	161,5	90,17	50,49	23,62
Bf : W . .	68,88	68,80	68,19	66,90	65,84	64,85

3. Chloressigsäure bei 25° (H. u. L.).

Bf	0,143	0,259	0,649	0,813	1,20 m/ccm
W	4,81	5,81	8,85	9,61	9,69
Bf : W . . .	0,0298	0,0446	0,0733	0,0846	0,124
$\sqrt{Bf}$: W . .	0,0787	0,0875	0,0910	0,0939	0,113

4. Essigsäure bei 25° (H. u. L.).

Bf	0,354	0,593	1,43	2,06	2,91	3,95 m/ccm
W	3,96	5,37	8,74	10,2	11,1	11,5
Bf : W . . .	0,089	0,110	0,114	0,201	0,263	0,342
$\sqrt{Bf}$: W . .	0,150	0,143	0,137	0,140	0,154	0,172

5. Jod bei 25° (Jn.).

W	0,2736	0,1752	0,1084	0,0757	0,0517 M/L
B	144,36	85,11	49,93	32,65	22,19
Bf : W . . .	527,6	485,7	460,5	431,7	429,3

6. Phenol bei 25° (H. u. L.).

Bf	0,173	0,322	1,80	2,70	5,07	6,83 m/ccm
W	0,0707	0,109	0,304	0,364	0,477	0,559
Bf : W . . .	2,45	2,96	5,89	7,42	10,6	12,2
$\sqrt{Bf}$: W . .	5,88	5,22	4,40	4,52	4,72	4,68

7. Pikrinsäure bei 25° (H. u. L.).

Bf	0,365	0,515	0,655	0,871	1,14 m/10 ccm
W	0,321	0,401	0,475	0,575	0,674
(D) Bf : W .	2,30	2,41	2,46	2,57	2,76

VI. Wasser (W) und Chloroform (Ch).

1. Aceton bei 25° (H. u. L.).

Ch	0,168	0,399	0,676	1,17	1,98	3,06 m/ccm
W	0,0320	0,0781	0,145	0,263	0,493	1,01
Ch : W . .	5,26	5,11	4,65	4,44	4,01	3,02

2. Aethylencyanid (H. u. V.).

t	0°	10°	20°
W	0,0786	0,0787	0,0791 M/L
Ch	0,0464	0,0463	0,0459
W : Ch . . .	1,69	1,70	1,72

3. Ammoniak bei 25° (H. u. S.).

W	Ch		(D) W : Ch
0,04425	0,00165 M i.	1 L	26,2
0,02199	0,00091	2	24,1
0,01101	0,00044	4	24,7
0,00572	0,00021	8	25,7
0,00275	0,00011	16	24,6

4. Ammoniak bei 20° (D. u. C.).

W . . .	5,160	6,393	7,861	9,574	14,410	17,168 g/L
Ch . . .	0,1958	0,2439	0,2991	0,3677	0,5610	0,6780
W : Ch . .	26,36	26,21	26,28	26,04	25,70	25,32

5. Benzoesäure bei 10° (Hx.).

W	0,0416	0,0654	0,2113 M/L
Ch	0,1830	0,4339	4,1859
(D) W : Ch . .	0,188	0,130	0,0465
W : $\sqrt{Ch}$ . . .	0,097	0,099	0,103

6. Benzoesäure bei 40° (Hx.).

W	0,0655	0,1770	0,3106 M/L
Ch	0,2648	1,3921	4,0870
(D) W : Ch . .	0,214	0,116	0,071
W : $\sqrt{Ch}$ . . .	0,127	0,150	0,154

7. Chloressigsäure bei 25° (H. u. L.).

Ch . . .	0,0212	0,0621	0,253	0,603	0,707	0,840 m/ccm
W . . .	0,430	1,05	3,65	6,96	7,23	7,70
Ch : W .	0,0493	0,0590	0,0694	0,0866	0,0979	0,109

8. Dimethylaminchlorhydrat bei 25° (H. u. L.).

Ch . . .	0,00337	0,00888	0,0222	0,0415	0,139 m/ccm
W . . .	5,24	6,81	7,24	7,87	8,46
(D) Ch : W	0,000993	0,00187	0,00434	0,00738	0,0227

9. Essigsäure bei 20° (D. u. G.).

W . . .	1,535	0,6089	0,2696	0,1946	0,1269	0,06445 M/L
Ch . . .	0,2277	0,04557	0,01222	0,007586	0,004061	0,00174
W : Ch .	6,74	13,37	22,07	25,66	31,23	37,04

10. Essigsäure bei 25° (R. u. W.).

W . . .	2,056	1,527	1,188	0,727	0,405 M/L
Ch . . .	0,3493	0,2071	0,1351	0,0583	0,0231
W : Ch .	5,89	7,37	8,79	12,47	17,53

11. Essigsäure bei 25° (H. u. L.).

Ch	2,47	3,10	3,91	6,59
W	6,30	7,65	8,50	8,71
Ch : W . . .	0,392	0,405	0,460	0,757
$\sqrt{Ch}$: W . .	0,250	0,230	0,233	0,295

12. Formaldehyd bei 25° (H. u. L.).

Ch . . .	0,0235	0,0435	0,107	0,251	0,543	0,733 m/ccm
W . . .	1,16	1,84	3,27	5,03	7,08	7,99
Ch : W .	0,0203	0,0236	0,0326	0,0499	0,0767	0,0916

13. Phenol bei 25° (H. u. L.).

Ch . . .	0,254	0,520	0,761	1,85	3,36	5,43 m/ccm
W . . .	0,0737	0,126	0,163	0,247	0,330	0,436
Ch : W . .	3,45	4,12	4,68	7,47	10,2	12,5
$\sqrt{Ch}$: W .	6,85	5,71	5,36	5,55	5,50	5,37

14. Pikrinsäure bei 25° (H. u. L.).

Ch	0,254	0,547	1,09	1,41	1,53 m/10 ccm
W	0,207	0,329	0,488	0,561	0,588
(D) Ch : W . .	2,90	3,32	3,97	4,28	4,39
(D) $\sqrt{Ch}$: W .	5,75	4,49	3,80	3,61	3,55

15. Salizylsäure bei 10° (Hx.).

W	0,0587	0,0915	0,2344	0,2472 M/L
B	0,0884	0,1893	1,1281	1,2538
(D) W : B . . .	0,337	0,285	0,147	0,141
W : $\sqrt{B}$ . . .	0,20	0,21	0,22	0,22

16. Salizylsäure bei 40° (Hx.).

W	0,0671	0,1637	0,3179	0,5374	0,6106 M/L
B	0,0950	0,3551	1,0595	2,7775	3,5140
(D) W : B . . .	0,374	0,306	0,224	0,154	0,140
W : $\sqrt{B}$ . . .	0,218	0,274	0,308	0,322	0,325

17. Schweflige Säure bei 20° (Cr. u. W.).

W . . .	1,738	2,326	3,058	3,735	5,269	6,588	33,26 g/L
Ch . . .	1,123	1,704	2,385	3,062	4,798	6,183	37,25
W : Ch .	1,55	1,37	1,28	1,22	1,10	1,07	0,89

VII. Wasser (W) und Phenol (P).

Jodkalium bei Zimmertemperatur (R.).

W . . .	0,725	1,51	2,42	30,7 g/100 ccm
P . . .	0,052	0,124	0,197	2,09
W : P . .	13,9	12,2	12,3	14,7

VIII. Wasser (W) und Schwefelkohlenstoff (S).

1. Brom bei 20° (B. u. J.).

W . . .	0,176	0,030	0,020	0,0011 g/10 ccm
S . . .	10,2	2,46	1,55	0,09
S : W . .	58	82	78	80

2. Brom bei 25° (Jn.).

W . . .	7,545	4,109	2,660	1,740	0,8073	0,5046 M/L
S . . .	691,9	338,6	217,4	140,38	64,44	39,64
S : W . .	91,71	82,41	81,72	80,67	79,83	79,38

3. Chloressigsäure bei 25° (H. u. L.).

S	0,0420	0,0973	0,125	0,201 m/ccm
W	6,07	10,4	10,8	11,3
S : W . . .	0,00691	0,00938	0,0115	0,0178
$\sqrt{S}$: W . .	0,0337	0,0301	0,0326	0,0397

4. Essigsäure bei 25° (H. u. L.).

S . . .	0,464	0,569	0,811	0,941	1,04 m/ccm
W . . .	11,1	12,2	13,1	13,4	13,7
S : W . .	0,042	0,047	0,062	0,070	0,076
$\sqrt{S}$: W .	0,0611	0,0617	0,0686	0,0723	0,0745

5. Jod bei 18° (B. u. J.)[1]).

W . . .	0,0041	0,0032	0,0016	0,0010	0,00017 g/10 ccm
S . . .	1,74	1,29	0,66	0,41	0,076
S : W . .	420	400	410	410	440

6. Jod bei 25° (Jn.).

W . . .	0,2571	0,1947	0,1605	0,1104	0,0518 M/L
S . . .	167,6	122,0	98,27	65,81	30,36
S : W . .	651,8	626,4	612,2	596,0	586,2

7. Phenol bei 25° (H. u. L.).

S . . .	0,0297	0,0728	0,414	1,68	2,67	4,02 m/ccm
W . . .	0,0515	0,116	0,330	0,453	0,465	0,502
S : W . .	0,576	0,626	1,25	3,71	5,74	8,00
$\sqrt{S}$: W .	3,34	2,32	1,95	2,86	3,51	3,99
$\sqrt[3]{S}$: W .	—	—	2,26	2,62	2,98	3,17

IX. Wasser (W) und Tetrachlorkohlenstoff (C).

1. Aceton bei 25° (H. u. L.).

C . . .	0,0833	0,146	0,514	0,997	2,10 m/ccm
W . . .	0,186	0,322	1,01	1,66	2,87
C : W . .	0,449	0,454	0,511	0,601	0,733
$\sqrt{C}$: W .	1,56	1,22	0,713	0,602	0,506

2. Ammoniak bei 25° (H. u. L.).

C . . .	0,00787	0,0118	0,0357	0,0464	0,0735 m/ccm
W . . .	1,73	2,35	5,70	6,86	8,59
C : W . .	0,00455	0,00502	0,00626	0,00676	0,00856
$\sqrt{C}$: W .	0,0512	0,0462	0,0332	0,0314	0,0316

[1]) Nach Jakowkin fehlerhaft wegen Bildung von Jodwasserstoff.

3. Brom bei 25° (Jn.).

W . . .	14,42	7,163	3,216	1,266	0,5761	0,2478 M/L
C . . .	545,2	225,8	94,84	35,92	15,72	6,691
C : W . .	37,82	31,52	29,48	28,37	27,26	27,00

4. Chlor bei 0° (Jn.).

W . . .	42,55	26,36	11,12	6,383	2,707 M/L
C . . .	864,2	335,1	222,5	127,4	52,93
C : W . .	20,32	20,35	20,10	19,97	19,55

5. Chloressigsäure bei 25° (H. u. L.).

C . . .	0,159	0,234	0,362	0,443	0,551 m/ccm
W . . .	9,60	10,3	10,7	11,1	11,3
C : W . .	0,0166	0,0229	0,0339	0,0398	0,0486
$\sqrt{C}$: W .	0,0415	0,0472	0,0563	0,0598	0,0655

6. Essigsäure bei 25° (H. u. L.).

C . . .	0,292	0,725	1,07	1,41	2,11	4,20 m/ccm
W . . .	4,87	7,98	9,69	10,7	11,8	12,7
C : W . .	0,060	0,091	0,110	0,132	0,180	0,330
$\sqrt{C}$: W .	0,111	0,107	0,107	0,111	0,123	0,161

7. Jod bei 25° (Jn.).

W . . .	0,2913	0,1934	0,1276	0,0818	0,0516 M/L
C . . .	25,61	16,54	10,88	6,966	4,412
C : W . .	87,91	85,51	85,30	85,13	85,77

8. Phenol bei 25° (H. u. L.).

C . . .	0,0247	0,0722	0,141	1,47	2,49
W . . .	0,0605	0,140	0,213	0,489	0,525
C : W . .	0,408	0,514	0,665	3,01	4,74
$\sqrt{C}$: W .	2,60	1,91	1,77	2,48	3,01
$\sqrt[3]{C}$: W .	—	—	2,45	2,33	2,58

X. Wasser (W) und Toluol (T).

1. Aceton (H. u. V.).

t	0°	10°	20°	30°
W . . .	0,0363	0,0345	0,0338	0,0322 M/L
T . . .	0,0173	0,0165	0,0165	0,0165
W : T . .	2,09	2,10	2,05	1,95

2. Anilin bei 25° (Rd.).

T . . .	41,26	20,66	9,363	3,844	1,686 g/100 ccm
W . . .	2,142	1,542	0,9470	0,4508	0,2164
T : W . .	19,26	13,4	9,89	8,54	7,80
$\sqrt{T}$: W .	2,99	2,94	3,22	4,37	6,00

3. Anilin (Rd.).

t	1°	25°	48°	
T	20,39	20,66	20,85	g/100 ccm
W	1,660	1,542	1,573	
T : W	12,28	13,40	13,30	

4. Chloralhydrat (H. u. V.).

t	0°	10°	20°	
W	0,820	0,710	0,870	M/L
T	0,011	0,011	0,015	
W : T	74,5	64,5	58,5	

5. Chloressigsäure bei 25° (H. u. F.).

T	0,114	0,391	0,926	1,699	3,358	5,434	m/10 ccm
W	5,914	15,732	33,465	54,500	80,680	92,040	
T : W	0,0194	0,0249	0,0277	0,0312	0,0416	0,0590	
$\sqrt{T}$: W	0,0573	0,0398	0,0288	0,0240	0,0227	0,0248	

6. Collidin (H. u. V.).

t	0°	20°	50°	70°	90°	
W	0,0035	0,0022	0,0017	0,0015	0,0013	M/L
T	0,0580	0,0588	0,0596	0,0597	0,0598	
W : T	0,0603	0,0374	0,0285	0,0251	0,0218	

7. Essigsäure bei 25° (H. u. F.)[1]).

T	0,0604	0,343	0,864	4,471	5,750	12,690	m/10 ccm
W	3,338	11,714	20,633	54,016	62,614	95,100	
T : W	0,0181	0,0293	0,0418	0,0828	0,0918	0,1365	
$\sqrt{T}$: W	0,0735	0,0501	0,0450	0,0392	0,0374	0,0374	

8. Phenol bei 25° (H. u. F.).

T	1,244	4,667	14,960	47,003	53,783	90,287	m/10 ccm
W	0,724	2,200	4,750	7,706	8,087	9,651	
T : W	1,718	2,121	3,149	6,100	6,651	9,355	
$\sqrt{T}$: W	1,54	0,98	0,81	0,89	0,91	0,98	
$\sqrt[3]{T}$: W	—	—	—	0,47	0,46	0,47	

9. Pikrinsäure bei 25° (H. u. F.).

T	0,126	0,482	1,026	2,347	3,747	5,135	m/10 ccm
W	0,075	0,163	0,244	0,389	0,496	0,583	
(D) T : W	6,58	7,80	9,3	11,5	13,4	14,9	
(D) $\sqrt{T}$: W	18,5	11,2	9,2	7,5	6,9	6,5	

10. Pyridin bei 25° (H. u. V.).

W	T		W : T
0,0517	0,1129	M. i. 6,1 L	0,458
0,0132	0,0275	24,6	0,481
0,0033	0,0066	100,6	0,500
0,0007	0,0010	590	0,696

[1]) Vgl. S. 11.

11. Pyridin (H. u. V.).

t	0°	20°	40°	60°	90°	
W	0,0168	0,0111	0,0101	0,0091	0,0082	M/L
T	0,0201	0,0228	0,0245	0,0257	0,0266	
W : T	0,840	0,529	0,411	0,353	0,307	

12. Quecksilberchlorid bei 24° (Br.)[1].

W	0,0221	0,0596	0,1877	0,3344 g/5 ccm
T	0,00135	0,00406	0,0149	0,0264
W : T	16,4	14,6	12,6	12,7

13. Quecksilberchlorid (M.).

W	0,18410	0,00573
T	0,01590	0,00057
W : T	11,6	10,0

14. Quecksilberchlorid bei 25° (H. u. V.).

W	T		W : T
0,2299	0,0201 M	i. 4 L	11,44
0,1149	0,0101	8	11,38
0,0574	0,0051	16	11,32
0,0286	0,0026	32	10,88
0,0143	0,0013	64	10,73

15. Quecksilberchlorid (H. u. V.).

t	0°	10°	20°	30°	50°	
W	0,0578	0,0575	0,0576	0,0574	0,0573	M/L
T	0,0047	0,0050	0,0050	0,0051	0,0052	
W : T	12,35	11,60	11,40	11,20	11,25	

16. Triäthylamin (H. u. V.).

t	0°	10°	30°	50°	90°	
W	0,0203	0,0141	0,0087	0,0069	0,0050	M/L
T	0,0429	0,0492	0,0533	0,0560	0,0575	
(D) W : T	0,395	0,231	0,122	0,092	0,061	

17. Triäthylamin bei 25° (H. u. V.).

W	T		(D) W : T
0,0154	0,1072 M	i. 8,2 L	0,117
0,0089	0,052	16,6	0,132
0,0052	0,0252	32,9	0,143
0,0034	0,0117	66,2	0,183

18. Trimethylamin (H. u. V.).

t	0°	20°	40°	60°	80°	
W	0,0629	0,0535	0,0417	0,0322	0,0233	M/L
T	0,0084	0,0187	0,0300	0,0386	0,0454	
(D) W : T	7,24	2,76	1,33	0,795	0,485	

[1]) Fehlerhaft nach Hantzsch und Vagt.

19. Trimethylamin (H. u. V.).

W	T		(D) W : T
0,0819	0,0363 M	i. 8,5 L	2,19
0,0408	0,0177	17,1	2,21
0,0206	0,0087	34,1	2,22
0,0103	0,0042	68,1	2,24
0,00506	0,0019	143,4	2,34
0,00263	0,00089	284,1	2,51

XI. Wasser (W) und o-, m-, p-Xylol (X).

1. Essigsäure bei 25° (H. u. F.).

o-X . . .	0,754	3,337	5,221	11,627	24,710 m/10 ccm
W . . .	16,670	48,058	64,316	97,860	120,90
o-X : W . .	0,0452	0,0694	0,0812	0,1188	0,2042
$\sqrt{\text{o-X}}$: W .	0,52	0,038	0,036	0,035	0,038
m-X . . .	0,226	0,612	4,034	8,068	9,666 m/10 ccm
W . . .	10,304	19,710	58,334	85,468	92,360
m-X : W .	0,0219	0,0311	0,0691	0,0944	0,1046
$\sqrt{\text{m-X}}$: W .	0,0462	0,0397	0,0344	0,0332	0,0337
p-X . . .	0,914	5,815	8,451	11,443	23,513 m/10 ccm
W . . .	16,648	66,590	84,382	96,858	121,430
p-X : W . .	0,0549	0,0828	0,1001	0,1181	0,1936
$\sqrt{\text{p-X}}$: W .	0,0575	0,0363	0,0345	0,0350	0,040

2. Phenol bei 25° (H. u. F.).

m-X . . .	1,610	4,787	12,210	34,827	77,703 m/10 ccm
W	1,071	2,726	5,168	8,124	10,050
m-X : W . .	1,503	1,756	2,363	4,287	7,732
$\sqrt{\text{m-X}}$: W .	1,184	0,803	0,677	0,726	0,876
$\sqrt[3]{\text{m-X}}$: W .	—	—	0,44	0,40	0,42

XII. Alkohol (A) und Schwefelkohlenstoff (S).

Jod (Kr.).

A	1,1805	0,8067	0,6175 g/100 ccm
S	0,3195	0,2900	0,2650
A : S . . .	3,69	2,79	2,34

XIII. Glyzerin (Gl) und Aether (Ae).

Jod (H. u. V.).

t	0°	30°
Gl	0,00566	0,00544 M/L
Ae	0,0270	0,0272
Gl : Ae . .	0,21	0,20

XIV. Glyzerin (Gl) und Amylalkohol (Am).

Borsäure (H. u. L.).

Am . . .	0,128	0,216	0,451	0,638	0,809 m/ccm
Gl	0,156	0,278	0,617	0,964	1,29
Am : Gl . .	0,824	0,779	0,732	0,661	0,626

XV. Glyzerin (Gl) und Chloroform (Ch).

1. Jod (H. u. V.).

t	0°	10°	20°	30°	40°	50°
Gl . . .	0,0119	0,0101	0,0084	0,0079	0,0077	0,0074 M/L
Ch . . .	0,0177	0,0198	0,0213	0,0217	0,0221	0,0226
Gl : Ch . .	0,675	0,510	0,400	0,364	0,349	0,330

2. Jod bei 30° (H. u. V.).

Gl	Ch	Gl : Ch
0,00782	0,0216 M i. 34 L	0,362
0,00418	0,00898 76	0,465
0,00204	0,00412 162	0,495
0,00097	0,00172 372	0,562

3. Essigsäure bei 25° (H. u. L.).

Ch . .	0,0319	0,0640	0,146	0,407	1,06 m/ccm
Gl . . .	0,220	0,339	0,580	1,04	1,97
Ch : Gl . .	0,145	0,184	0,252	0,391	0,539
$\sqrt{Ch}$: Gl .	0,812	0,746	0,659	0,612	0,523

Die Allotropie der chemischen Elemente.

Von

Dr. **Julius Meyer,**

Privatdozent an der Universität Breslau.

Mit 8 Abbildungen.

Der Begriff des chemischen Elementes ist bereits im Jahre 1661 von Robert Boyle aufgestellt worden und hat noch heute den bekannten Inhalt als eines in keine anderen Bestandteile zerlegbaren Grundstoffes. Die Desintegration der radioaktiven Stoffe ist dabei noch nicht weiter in Betracht gezogen. Es hat aber noch geraume Zeit gedauert, ehe die Tatsache allgemein bekannt wurde, daß ein und dasselbe Element in ganz verschiedenen Formen auftreten kann und daß auch das Auftreten in den verschiedenen Aggregatzuständen hierherzurechnen ist. Die ersten flüchtigen Beobachtungen der Umwandlung eines Elementes in einen anderen Zustand scheinen unbewußt und ohne Veranlassung für eingehendere Untersuchungen zu geben bereits im grauen Altertum[1]) gemacht worden zu sein, dem es, wie Aristoteles und Plutarch berichten, wiederholt auffiel, daß das Zinn bei starker Kälte eigentümlichen Veränderungen unterworfen ist, die mit dem Schmelzen durch Hitze verglichen wurden und bewirkten, daß die mit Zinn in die Postamente eingegossenen Bildsäulen herabstürzten und daß Werkzeuge aus Zinn zerfielen. Indessen fanden diese Erscheinungen bei dem geringen Verständnis der Griechen und Römer für exakte naturwissenschaftliche Fragen keine Beachtung und noch viel weniger eine Erklärung.

Die zweite hierher gehörige Erscheinung tritt uns erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts entgegen. A. L. Lavoisier hatte den Kohlenstoff als Element erkannt und ihn im reinen Zustande auch im Diamanten wiedergefunden, der schon 1694 von der Florentiner Akademie im Brennspiegel verflüchtigt worden war, nun aber von

[1]) E. Krause, Prometheus **11**, 701 [1900]. — E. Cohen, Z. physik. Chem. **36**, 513 [1901].

Lavoisier[1]) zu Kohlendioxyd verbrannt wurde. Nach Aufstellung seiner Atomhypothese kommt dann J. Dalton[2]) zu der bemerkenswerten Einsicht, daß hier in dem so überaus verschiedenen Auftreten des Kohlenstoffes als Diamant und als Kohle eine ganz neue Erscheinung vorliegt, und er sucht sie zu erklären, indem er den Kohlenstoff „in different states of aggregation" annimmt. Indessen fand die Tatsache, daß Kohlenstoff in zwei verschiedenen Formen auftreten kann, auch damals noch keine weitere Beachtung, indem man sich einfach mit diesem Befund ohne weitere Untersuchung begnügte, die ja auch durch dieses zu Versuchszwecken recht ungeeignete Material kaum ermöglicht wurde.

In jene Zeit fallen nun auch die Entdeckungen der Isomerie und der Polymorphie, der Tatsachen, daß Stoffe von gleicher Zusammensetzung chemisch durchaus verschieden sein können und daß Stoffe bei chemischer Identität verschiedene Kristallform und verschiedene sonstige physikalische Eigenschaften besitzen können. Zur allgemeinen Geltung kam auf diesem so vorbereiteten Boden die Erscheinung, daß auch ein chemisches Element in verschiedenen Modifikationen auftreten kann, jedoch erst seit dem Jahre 1822, als E. Mitscherlich[3]) zeigte, daß der Schwefel außer in seiner bekannten rhombischen Kristallform auch noch monoklin zu kristallisieren vermag.

Daß auch das dem Schwefel nahe stehende Selen Neigung und Fähigkeit hat, verschiedene Zustände anzunehmen, hat wohl Berzelius[4]) als erster beobachtet. Nachdem dann Schoenbein[5]) 1840 die Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffes in Ozon entdeckt hatte, schuf Berzelius[6]) 1841 den Begriff der Allotropie für die Erscheinung, daß ein chemisches Element in verschiedenen Formen und Zuständen auftreten kann. J. J. Berzelius[7]) schreibt an einer anderen Stelle: „Mehrere Grundstoffe haben nämlich die sonderbare Eigenschaft, unter dem Einfluß gewisser, noch nicht ermittelter Umstände ungleiche äußere Beschaffenheit oder Formen anzunehmen, welche sie auch, wie es scheint, in manchen Verbindungen behalten und die dann eine Ursache

---

[1]) A. L. Lavoisier, Crell. Ann. **1**, 552; **2**, 55 [1788].

[2]) J. Dalton, A new System of chem. Philosophy **2**, 236 [1810].

[3]) E. Mitscherlich, Berl. Akad. Abh. **1822**, 43; Ann. chim. phys. **24**, 264 [1823].

[4]) J. Berzelius, Pogg. Ann. **7**, 242; **8**, 423 [1817].

[5]) Schoenbein, Pogg. Ann. **50**, 616 [1840].

[6]) J. Berzelius, Jahresber. **20**, 2. Abt., 13 [1841].

[7]) J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie Bd. I, 15—16 [1843].

der Verschiedenheit in den Eigenschaften der Verbindungen werden können. Das am längsten bekannte Beispiel von solchen ungleichen Formen eines Grundstoffes ist der ungleiche Zustand des Kohlenstoffes im Diamant und in der Holzkohle oder dem ausgeglühten Lampenruß. Weiter unten werden wir ähnliche Fälle noch bei anderen Grundstoffen kennen lernen, und vielleicht ist dies eine Eigentümlichkeit aller Grundstoffe, obwohl sie bis jetzt erst bei einer nur kleinen Anzahl derselben wahrgenommen ist. Ueber die Ursache dieser Verschiedenheit in den Eigenschaften eines Grundstoffes können wir uns noch keine wahrscheinliche Vorstellung machen; wir wollen dieses Verhältnis Allotropie nennen, und sagen, der Grundstoff, die Kohle, befinde sich in der Holzkohle und im Diamant in ungleichen allotropischen Zuständen. Die Benennung ist von dem griechischen ἀλλοτροπος, ungleich beschaffen, abgeleitet.

Wo isomerische Zustände bei zusammengesetzten Körpern vorkommen, welche, z. B. nur aus zwei Grundstoffen, je zu einem Atom miteinander verbunden, bestehen, kann nicht die ungleiche Ordnung die Ursache der Isomerie sein, sondern sie muß hier durch die Allotropie bedingt werden, wie z. B. in den Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel und mit Jod; welchem der Elemente aber der allotropische Zustand angehört, läßt sich nicht entscheiden. Vielleicht können auch Fälle vorkommen, wo diese beiden Ursachen zusammenwirken werden."

Die Annahme, daß die allotropischen Zustände eines Elementes auch in ihren Verbindungen erhalten bleiben können, scheint zuerst von Frankenheim[1]) gemacht worden zu sein, der den Eisenkies und den Markasit, beide von der Formel FeS_2, als Verbindungen des Eisens einmal mit rhombischem Schwefel, das andere Mal mit monoklinem Schwefel betrachtete.

J. Berzelius hat mit jener glücklichen Hand, die ihm fast immer bei seinen Begriffsaufstellungen zu eigen war, den Begriff der Allotropie in solch umfassender Weise festgelegt, daß er auch heute noch das vermehrte Tatsachenmaterial in sich aufzunehmen vermag. Er berücksichtigt nicht allein die Formen, die auf Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften, wie Kristallform, Farbe, Löslichkeit und Temperaturbeständigkeit beruhen. Da er die „isomerischen Zustände" unter gewissen einschränkenden Bedingungen auf die Allotropie der aufbauenden Elemente zurückzuführen sucht, so hat er zu

[1]) Frankenheim, J. pr. Chem. **16**, 1; Berz. Jahresber. **20**, 2. Abt., 7.

den allotropen Zuständen eines Grundstoffes auch die chemisch sich verschieden verhaltenden Formen gezählt. Er betrachtet also auch Sauerstoff und Ozon als allotrope Stoffe. Die Allotropie schließt so nach Berzelius sowohl die Polymorphie der Elemente ein, als auch die chemische Isomerie. Wie nun die Thermodynamik zeigen konnte, besteht zwischen den festen polymorphen Zuständen eines Stoffes einerseits und seinen verschiedenen Aggregatzuständen anderseits im Prinzip kein Unterschied. Ferner haben Betrachtungen von anderer Seite es wahrscheinlich gemacht, daß die Molekulargröße im gasförmigen und im flüssigen Zustande wohl meistens, wenn nicht immer identisch ist, und auch die Molekulargröße der Stoffe in den verschiedenen festen Zuständen scheint dieselbe zu sein, dieselbe ferner wie häufig im flüssigen Zustande. Wir wollen daher auch die verschiedenen Aggregatzustände eines Elementes neben den polymorphen zu den allotropen Erscheinungen zählen, also allgemein die physikalisch-isomeren Formen. Dann kommen wir zu der Definition der Allotropie: „Die Allotropie umfaßt sowohl die physikalische als auch die chemische Isomerie eines chemischen Elementes."

Dieser weite Umfang des Allotropiebegriffes ist nicht immer genügend berücksichtigt worden. Sehr häufig ist seine Definition wenig beachtet worden und hat Anlaß zu irrtümlicher und selbst falscher Anwendung gegeben. So schreibt z. B. A. Fock[1]) jüngst in sehr unklarer Weise: „Die verschiedenen polymorphen Modifikationen eines Körpers stellen — ebenso wie die isomeren (allotropen) — . . ."

Die allotropen Zustände werden hier also zu den polymorphen in Gegensatz gestellt, obwohl sie ein kleiner Teil derselben sind und sich überdies nur auf chemische Elemente beziehen. O. Lehmann[2]) wiederum stellt die Allotropie der chemischen Isomerie gegenüber. Etwas später[3]) sucht er dem Allotropiebegriff eine andere, bedeutend enger gefaßte Bedeutung zu geben, nach welcher z. B. Phosphor und Arsen nicht mehr als Beispiele für allotropische Erscheinungen gelten würden. Nach E. v. Meyer[4]) unterscheidet sich Allotropie von Polymorphie dadurch, daß im letzteren Falle neben physikalischer Verschiedenheit chemische Identität vorliegt, bei Allotropie aber neben physikalischer Verschiedenheit auch chemische Unterschiede vorhanden sind. Eine solche Trennung der Begriffe läßt sich aber nicht voll-

[1]) A. Fock, Berl. Ber. **42**, 4527 [1909].
[2]) O. Lehmann, Molekularphysik I, 594.
[3]) O. Lehmann, Molekularphysik II, 399.
[4]) E. v. Meyer, Geschichte der Chemie, 2. Aufl., 425 [1895].

ständig durchführen, da zwar Sauerstoff und Ozon verschiedene chemische Stoffe sind, anderseits aber rhombischer und monokliner Schwefel sich z. B. in ihren Schwefelkohlenstofflösungen völlig gleich verhalten und weder in diesem gelösten Zustande noch unter anderen Bedingungen chemische Unterschiede aufweisen. W. Nernst[1]) und C. Arnold[2]) wiederum beschränken den Begriff der Allotropie nur auf feste Elemente, während allotropische Modifikationen auch im gasförmigen und im flüssigen Zustande auftreten können. A. Arzruni[3]) ferner betrachtet als Allotropie das Auftreten eines und desselben einfachen Körpers im chemischen Sinne in verschiedenen Gestalten, so daß nach ihm Sauerstoff und Ozon nicht als allotropische Formen zu betrachten wären. Im Gegensatz zu diesen Ansichten äußert sich nach Graham-Otto[4]) die Allotropie nicht allein durch Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften der Elemente, wie Kristallform, Farbe u. dergl., sondern auch durch Unterschiede im chemischen Verhalten. Die gleiche Auffassung des Allotropiebegriffes, der sich wohl ziemlich mit dem des Berzelius deckt, scheint auch A. Ladenburg[5]) zu haben, ebenso H. Klinger[6]) u. a. Hiermit in völliger Uebereinstimmung sagt auch ferner J. H. van't Hoff[7]): „Der Ausdruck Allotropie bezieht sich dann auf Isomerieerscheinungen bei den Elementen, unabhängig davon, ob sie, wie beim Ozon (O_3) und Sauerstoff (O_2), auf Polymerie oder beim rhombischen und monosymmetrischen Schwefel auf Polymorphie beruhen."

Während die bisher Angeführten den Allotropiebegriff trotz wesentlichen Verschiedenheiten in der Auffassung doch stets nur auf chemische Elemente beziehen, geht W. Ostwald[8]) viel weiter und faßt unter diesem Begriff auch die Umwandlungen fester chemischer Verbindungen zusammen, wie z. B. die Umwandlung des Kalisalpeters bei 129,5°. Diese Erweiterung des Allotropiebegriffes steht aber mit der Definition von Berzelius und mit dem bisher üblichen Gebrauche in großem Widerspruch, da sie ursprünglich zweifellos nur für Elemente aufgestellt sind. Sowohl aus diesem historischen Grunde, als auch wegen

---

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl., 276 [1907].
[2]) C. Arnold, Repetitorium der Chemie, 12. Aufl., 40 [1906].
[3]) A. Arzruni, Physikalische Chemie der Kristalle, 23 [1893].
[4]) Graham-Otto, Lehrbuch der anorganischen Chemie **1863**, 84.
[5]) A. Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, siehe unter Isomerie.
[6]) V. v. Richter, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 9. Aufl., 96 [1897].
[7]) J. H. van't Hoff, Vorlesungen, 1. Aufl., II, 124 [1899].
[8]) W. Ostwald, Prinzipien der Chemie, 137, 145, 246, 252 u. s. w. [1907].

des Zusammenfallens des Ostwaldschen Allotropiebegriffes mit dem Polymorphiebegriff ist es besser und durchaus wünschenswert, wenn dieser unbegründeten Ausdehnung des Allotropiebegriffes nicht stattgegeben wird und sie keinen Eingang in die Wissenschaft findet.

Wie man aus dem vorhergehenden ersieht, herrscht über die Bedeutung des Begriffes Allotropie und über seinen Umfang weder völlige Klarheit noch Uebereinstimmung. Dies ist der Grund für die vorliegende kritisch-historische Vergleichung der Aeußerungen der verschiedenen Forscher gewesen und hat zu dem folgenden Versuche geführt, den Begriff Allotropie eindeutig festzulegen und zu umgrenzen.

Der Allotropiebegriff beschränkt sich nur auf Elemente. Eine Ausdehnung auf Verbindungen, wie es W. Ostwald[1]) versucht, ist unstatthaft, weil für die entsprechenden Erscheinungen, welche sowohl bei Elementen als auch bei Verbindungen auftreten, bereits umfassende Begriffe, wie Polymorphie, chemische Isomerie, physikalische Isomerie und ganz allgemein Isomerie, vorhanden sind, wobei „Isomerie" im weitesten Umfange verstanden wird. Die Allotropie ist also nur der kleine Teil der isomerischen Erscheinungen, welcher sich bei den chemischen Elementen vorfindet.

Die ursprüngliche und maßgebende Auffassung von Berzelius umschließt mit dem Allotropiebegriff sämtliche Formen, in der ein Element auftritt, unbeeinflußt davon, ob diese Formen sich durch ihre chemischen oder durch ihre physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Diese Ausdehnung des Begriffes der Allotropie muß auch noch heute beibehalten werden. Wollte man als Charakteristikum der allotropen Modifikationen nur die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften, wie Kristallform, Farbe, Löslichkeit u. s. w. bei chemischer Identität betrachten, so wäre die Allotropie nur ein kleiner Teil der Polymorphie. Anderseits müßten die chemisch isomeren Zustände eines Elementes, wie z. B. Sauerstoff und Ozon, von diesen allotropen Erscheinungen (im engeren Sinne) getrennt und in einer besonderen Gruppe zusammengefaßt werden, welche ein kleines Gebiet der chemisch-isomeren Erscheinungen, und zwar der polymeren, sein würde. Sollte ferner der Fall eintreten, daß ein Element auch in Form einer kristallinischen Flüssigkeit auftreten könnte, so wäre noch eine dritte Gruppe erforderlich. Während also bei der alten Begriffsbestimmung der Allotropie von Berzelius dieser eine Begriff genügt, um sämtliche isomerische Erscheinungen bei Elementen zu umfassen,

[1]) W. Ostwald, loc. cit.

sind bei der Beschränkung auf polymorphe Zustände der Grundstoffe noch zwei andere Begriffe notwendig, um die übrigen isomerischen Zustände zu umfassen. Daher empfiehlt also auch die Oekonomie der Wissenschaft, den allgemeineren Allotropiebegriff zu wählen.

Der hier festgelegte Allotropiebegriff schließt also sowohl die polymorphen Formen und die Aggregatzustände eines chemischen Elementes, als auch die chemisch isomeren Formen in sich ein. Ob sich dabei eine scharfe Trennung der physikalischen Isomerie von der chemischen stets durchführen läßt, soll hier nicht erörtert werden [1]).

Da bei den Umwandlungen der einen allotropen Form in eine andere die chemische Zusammensetzung des Ausgangsstoffes dieselbe ist wie diejenige des Umwandlungsproduktes, so liegt eine hylotrope Gruppe [2]) vor, und zwar haben wir es mit einer hylotropen Gruppe erster Ordnung zu tun, da an der Umwandlung nur ein einziger Bestandteil beteiligt ist.

Wir definieren daher: Allotrope Modifikationen sind hylotrope Formen erster Ordnung, deren Bestandteil ein chemisches Element ist. oder in etwas anderer Form: Die Allotropie ist die Fähigkeit eines chemischen Elementes, in mehreren Formen aufzutreten, die sich nicht nur physikalisch voneinander unterscheiden, sondern auch chemische Unterschiede zeigen können.

Es ist bei dieser Definition zu beachten, daß sie sich nur auf die im freien Zustande befindlichen chemischen Grundstoffe bezieht, niemals aber auf Elemente, welche Verbindungen eingegangen sind, weil die charakteristischen Eigenschaften der Elemente in diesen Verbindungen mehr oder weniger verdeckt sind.

Nach diesen Begriffsbestimmungen schließt die Allotropie sämtliche Zustände und Formen ein, die ein chemischer Grundstoff überhaupt annehmen kann. Sie umfaßt sämtliche Formen der Isomerie eines Elementes [3]). Nicht nur die polymorphen Modifikationen, die an den festen Zustand gebunden sind, gehören hierher, sondern auch der flüssige und der gasförmige Aggregatzustand. Ferner müssen wir auch die chemische Isomerie hierher rechnen.

Gelegentlich hat man auch die kolloidalen Formen der Elemente und die sogen. passiven Zustände einiger Metalle zu den allotropen Modifikationen gezählt. Ob dies berechtigt ist, dürfte wohl recht

---

[1]) R. Wegscheider, Wiener Monatshefte **22**, 917 [1901].

[2]) W. Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie **II**, **2**, 298.

[3]) J. Koppel, Naturw. Rundschau **19**, 249 [1904].

zweifelhaft sein. Denn der kolloidale Zustand ist sehr wahrscheinlich nur auf eine äußerst weit getriebene, feine Verteilung der Stoffe zurückzuführen, wodurch sie besondere, auffallende physikalische Eigenschaften erlangen, die jedoch graduell zu denjenigen der kompakten, nichtkolloidalen Stoffe hinüberführen. Ein besonders abgegrenztes, von Druck und Temperatur abhängiges Existenzgebiet der kolloidalen Modifikationen konnte bisher nicht, wie z. B. bei den polymorphen Formen, festgestellt werden. Chemische Unterschiede, die nicht auf die außerordentlich feine Verteilung zurückzuführen sind, haben sich zwischen den kolloidalen und den kompakten Formen bisher ebenfalls nicht ergeben. Es ist also wohl sicher, daß die Kolloide keine chemischen oder physikalischen Isomeren sind, sondern daß ihre besonderen Eigenschaften auf die größere oder kleinere mechanische Zerteilung der Substanz zurückzuführen sind. Es ist ferner nicht unwahrscheinlich, daß der kolloidale Zustand an die Gegenwart von Elektrolyten gebunden ist. Dann sind diese kolloidalen Elemente auch nicht mehr als frei zu betrachten, sondern bilden mit den Ionen ein System. Auch von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet scheiden die kolloidalen Elemente demnach für die Allotropie aus. Das gleiche gilt auch für die passiven Metalle, deren auffallendes Verhalten keine Eigenschaft des gesamten Elementes ist, sondern nur der Oberfläche, die durch eine dünne Oxydschicht[1]) gegen die Einwirkung chemischer Reagenzien geschützt wird.

Ferner ist es recht zweifelhaft, ob der Amorphismus und die elektrolytische Isomerie, der Ionenzustand, der Allotropie zuzuzählen sind. Da ein Ion als eine Verbindung eines elementaren Atomes mit einem Elektron betrachtet wird und bei der elektrolytischen Dissoziation stets an die Gegenwart eines entgegengesetzt geladenen Ions von anderer Beschaffenheit gebunden ist, so dürfte der Ionenzustand zweifellos als ein nicht allotropischer zu betrachten sein. Nicht so scharf wie hier läßt sich die Entscheidung über die amorphen Stoffe fällen. Berücksichtigt man aber, daß der amorphe Zustand allmählich und durchaus stetig vom flüssigen Zustand zum festen führt, so dürften sich schon Zweifel erheben, wohin der Amorphismus zu rechnen sei. Weiter unten werden wir noch ein Charakteristikum kennen lernen, demzufolge die amorphe Form eines Stoffes kein besonderer allotroper Zustand ist.

Die Ursachen der Allotropie sind, da dieser Begriff sämtliche Isomeriearten überhaupt einschließt, demnach dieselben, welche den

---

[1]) W. Manchot, Berl. Ber. **42**, 3942 [1909].

verschiedenen isomerischen Zuständen zu Grunde liegen. Berzelius selbst scheint angenommen zu haben, daß die Atome als solche in verschiedenen Modifikationen auftreten könnten[1]). Diesen Gedanken hat Naquet[2]) aufgegriffen und weiter ausgeführt. Er nimmt an, daß die Atome aus noch kleineren Teilchen in verschiedener Weise zusammengesetzt sind. Dieser Gedanke, der sich wohl mit Hilfe der Elektronentheorie noch weiter ausbauen läßt, fand aber keine Beachtung weiter, als man erkannte, daß im Ozon und Sauerstoff ein Fall von reiner chemischer Isomerie vorlag. Nach O. Lehmann[3]) betrachtete man die allotropischen Erscheinungen vielfach als besondere Fälle der chemischen Isomerie, ein Gedanke, der sich schließlich auch mit der Naquetschen Idee vereinigen läßt. Eine andere Erklärung gab Carius[4]), indem er die Annahme machte, daß die Molekeln in verschiedener Weise aggregiert wären, oder daß sie verschiedene latente Wärmen hätten.

Es ist indessen heute eine durchaus sichergestellte Annahme, daß die Ursachen der Allotropie verschiedene sein können, je nachdem die den Stoff aufbauenden Molekeln identisch sind oder nicht. Im letzteren Falle, der durch Ozon-Sauerstoff repräsentiert wird, ist die Ursache der Allotropie in der chemischen Isomerie der Moleküle zu suchen, die uns hier in Form von Polymerie entgegentritt. Es ist jedoch aber auch der Fall der Metamerie möglich, indem die aufbauenden Moleküle sich durch die verschiedene Anordnung der Atome voneinander unterscheiden. Diesen Fall werden wir beim Schwefel kennen lernen.

Beim rhombischen und monoklinen Schwefel tritt uns nun ein anderer Fall von Allotropie entgegen, indem chemisch identische Moleküle (die beiden allotropen Formen liefern dieselben Dämpfe, dieselben Lösungen u. s. w.) Körper von verschiedenen Eigenschaften aufbauen können. Nach Zincke[5]) sind in diesen Fällen von „physikalischer Isomerie“ „die in jeder Beziehung identischen Moleküle nach verschiedenen Gesetzen orientiert oder zu Molekularaggregaten verschiedener Größe vereinigt“. Indessen bezieht sich diese Annahme nur auf den festen, kristallinischen Aggregatzustand, der sich von dem flüssigen und gasförmigen Zustand durch die feste Lage der kleinsten

[1]) cf. O. Lehmann, Molekularphysik I, 594.
[2]) Naquet, De l'allotropie et de l'isomerie, Paris 1860.
[3]) O. Lehmann, Molekularphysik I, 594.
[4]) Carius, Lieb. Ann. **126**, 216 [1863]; **130**, 237 [1864].
[5]) Th. Zincke, Lieb. Ann. **182**, 244 [1876]; **198**, 191 [1879].

Teilchen gegeneinander charakteristisch unterscheidet. Diese kleinsten Bausteine des Kristalles, Kristallmoleküle oder physikalische Moleküle, können einfache chemische Moleküle oder Aggregate von diesen sein und sind nach bestimmten Gesetzen angeordnet, die durch die sogen. Raumgitter [1]) verbildlicht werden. Ein unendlich ausgedehnt gedachter Kristall besteht aus einer endlichen Anzahl parallel ineinander stehender kongruenter Raumgitter, deren Punktsystem durch die Kristallmoleküle besetzt ist. Die festen allotropen Formen, die auf Polymorphie zurückzuführen sind, würden sich dann nur durch eine verschiedene Anordnung der Raumgitter, durch ihre Punktsysteme voneinander unterscheiden [2]). Auf die Theorien von O. Lehmann [3]), von Mallard [4]) u. a. zur Erklärung der Polymorphie soll hier nicht eingegangen werden, da sich gewichtige Bedenken gegen ihre Richtigkeit erhoben haben. Wir wollen also festhalten, daß die Ursache der polymorphen Allotropie wahrscheinlich in der verschiedenartigen Anordnung der chemisch identischen Moleküle im Kristall zu suchen ist. Der Unterschied zwischen dem kristallisiert-festen Zustande einerseits und dem gasförmigen und flüssigen Aggregatzustande anderseits ist dann darin zu suchen, daß die chemisch identischen Moleküle nur bei ersteren nach bestimmten Gesetzen fest orientiert sind, bei letzteren aber ihre gegenseitige Lage fortwährend verändern können. Der Unterschied zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen Zustande ist theoretisch nur gering, da beide oberhalb des kritischen Punktes kontinuierlich ineinander übergeführt werden können, was bei den Systemen flüssig-fest und gasförmig-fest bisher nicht möglich zu sein scheint.

Da die Allotropie nach der oben gegebenen Definition sämtliche Isomerieerscheinungen umfaßt, die bei chemischen Grundstoffen auftreten können, so ergibt sich auch leicht eine systematische Einteilung der allotropen Modifikationen nach der Ursache ihrer Isomerie. Sie ist also dieselbe, wie die der Isomerieerscheinungen selbst, welche in erster Linie die chemische Isomerie von der physikalischen mit ihren Untergruppen unterscheidet.

Die erste Gruppe der allotropen Zustände umfaßt demnach die chemischen oder dynamischen Isomerien der chemischen Grundstoffe, die ja sowohl im gasförmigen, als auch im flüssigen und festen Zustande anzutreffen sind, und die auch noch in Mischungen und in

[1]) L. Sohncke, Zeitschr. Kristall. **14**, 426 [1888].
[2]) R. Brauns, Chem. Mineralogie, 177 [1896].
[3]) O. Lehmann, Molekularphysik II, 413.
[4]) Mallard, Annales des mines (7) **10**, 165 [1876].

Lösungen, vielleicht sogar auch noch in einfacheren chemischen Verbindungen erhalten bleiben können.

Die zweite Gruppe der Allotropie schließt die physikalischen Isomerien ein, deren Unterschiede nicht auf verschiedene Eigenschaften der Moleküle, sondern auf besondere Anordnungen der Atome zueinander zurückzuführen sind. Hierher gehören demnach die verschiedenen Aggregatzustände und ferner die an den festen Zustand gebundenen polymorphen Zustände.

J. Koppel[1]) hat eine Einteilung der allotropen Zustände nach den chemischen Elementen vorgeschlagen. Da unsere Kenntnisse über die Fähigkeit der Grundstoffe, in allotropen Formen aufzutreten, jedoch zur Zeit noch recht gering sind, so dürfte die Einteilung nach Arten der Isomerie vorzuziehen sein. Der Versuch von E. Petersen[2]), die Allotropen nach der Größe der Wärmetönung und der Volumänderung bei der Umwandlung einer Form in eine andere in drei Gruppen einzuteilen, ist wohl als verfehlt zu betrachten, da Kriterien wie „geringe Wärmetönung", „beträchtliche Wärmetönung" u. s. w. eine quantitative Scheidung nicht zulassen.

Die beiden Gruppen der Allotropie nebst ihren Unterabteilungen weisen in ihren Eigenschaften mehr oder weniger große Unterschiede auf, die häufig auch gänzlich verschwinden können. Sämtlichen allotropen Formen gemeinsam ist aber ein bestimmter Energiegehalt, der von Modifikation zu Modifikation wechselt. Vom energetischen Standpunkt aus betrachtet unterscheiden sich also die allotropen Formen durch ihr energetisches Potential, und zwar ist dieses sowohl, wie ihr Energiegehalt überhaupt verschieden unter denselben Bedingungen, also bei derselben Temperatur, unter dem gleichen Drucke, bei derselben Korngröße u. s. w. Von wesentlicher Bedeutung ist schließlich, daß die Energieunterschiede der Allotropen sich unter stetig ändernden Bedingungen nicht allmählich ausgleichen und sich stetig der Null nähern, wenn die eine Modifikation in die andere übergeht; vielmehr ist diese Umwandlung der einen allotropen Form in eine andere stets mit einer sprunghaften Aenderung des Energiegehaltes verknüpft, mit einer plötzlichen Aufnahme oder Abgabe von Energie in Form von Wärme, Elektrizität u. s. w. Dieses Charakteristikum fehlt z. B. beim Verflüssigen eines festen, amorphen Stoffes, während es beim Schmelzen der kristallisierten Stoffe, z. B. des Eises, bei konstanter

---

[1]) J. Koppel, Naturw. Rundschau **19**, 249 [1904].

[2]) Emil Petersen, Zeitschr. physikal. Chem. **8**, 601 [1891].

Temperatur als Schmelzwärme so hervorragt, daß sie schon frühzeitig auffiel und als latente Wärme eine wichtige Rolle in der Wissenschaft gespielt hat. Also auch aus dem Grunde, daß sich der feste amorphe Zustand durch stetige Aenderungen des Energiegehaltes in den flüssigen verwandeln läßt, sind wir berechtigt, den Amorphismus aus der Allotropie auszuschalten. Dasselbe Kennzeichen einer Energiedifferenz und ihres sprunghaften Ausgleiches fehlt auch bei den kolloidalen Stoffen. Es scheint vielmehr sichergestellt zu sein, daß sich zwischen dem Energiegehalt z. B. des kolloidalen Silbers und dem des kompakten Metalles allmähliche Uebergänge darstellen lassen, die durch die kolloidalen Silbervarietäten verschiedener Farbe und Korngröße, Silbersol, Silbergel, molekulares Silber, Silberpulver u. a. m. dargestellt werden. Da also auch bei den kolloidalen Stoffen ein charakteristisches Kennzeichen der Allotropie fehlt, der unstetige Uebergang von einem Energiepotential auf ein anderes, so wollen wir auch von diesem Standpunkte aus die kolloidalen Formen der chemischen Elemente nicht in die Allotropie einreihen.

Die größere oder geringere Differenz des Energiegehaltes der allotropen Formen unter denselben Versuchsbedingungen hat zur Folge, daß zwischen den meisten Eigenschaften der verschiedenen Zustände der Grundstoffe häufig recht erhebliche Unterschiede bestehen, die bei oberflächlicher Untersuchung wohl ganz verschiedene Stoffe vortäuschen können, wie dies einst bei Diamant und Graphit geschehen ist.

Die erste hervorstechende Eigenschaft, an deren Beobachtung die Auffindung allotroper Modifikationen anknüpft, war die Kristallform. Daß die chemischen Allotropen der ersten Gruppe verschiedene Kristallformen aufweisen, ist darauf zurückzuführen, daß wir es hier mit völlig verschiedenen Stoffen zu tun haben, die bis auf ihre elementare Zusammensetzung nichts miteinander gemeinsam haben. Ob bei den polymeren chemisch-allotropen Modifikationen irgendwelche morphotropische Beziehungen zwischen den Kristallformen bestehen, ist bisher unbekannt. Zwischen den Gestalten der kristallisierten, physikalischen Allotropen scheint dagegen eine gewisse Verwandtschaft nicht unwahrscheinlich zu sein, eine Erscheinung, die bei polymorphen Substanzen überhaupt schon früher Aufmerksamkeit erregt hat. Es sei nur auf die Paramorphose zwischen Diamant und Graphit verwiesen[1]). Indessen lassen unsere kristallographischen Kennt-

[1]) G. Rose, Beschreibung und Einteilung der Meteoriten, Berlin 1863, S. 40. H. Brezina, Ann. d. k. k. naturhistor. Hofmuseums **4**, 102 [1889].

nisse der Allotropen noch nicht zu, irgendwelche Betrachtungen und Vergleiche anstellen zu dürfen. Nur so viel steht zweifellos fest, daß die verschiedenen Modifikationen eines Elementes im festen kristallisierten Zustande auch stets verschiedene Kristallformen besitzen.

Im engen Zusammenhange mit der Aenderung der Kristallform steht auch, daß die Schnelligkeit des Ueberganges aus dem flüssigen Zustande in die verschiedenen festen allotropen Zustände, die sogen. Kristallisationsgeschwindigkeit, von einer allotropen Form zur anderen wechselt. Irgendwelche Regelmäßigkeiten hat man aber an dem bisher recht spärlichen Beobachtungsmaterial nicht auffinden können.

Die Farbe ist für die verschiedenen allotropen Zustände häufig recht charakteristisch und dann ein geeignetes Merkmal, um die Umwandlungen der verschiedenen Formen beobachten zu können. Es sei nur an den roten und den weißen Phosphor, an das gelbe und graue Arsen, an den farblosen und den metallisch-glänzenden Kohlenstoff, an das weiße und das graue Zinn erinnert.

Jede Kristallform hat ihren bestimmten Schmelzpunkt. Daher muß auch jede allotrope Form eines chemischen Elementes bei einer bestimmten und nur ihr allein zukommenden Temperatur aus dem festen, kristallisierten Zustand in den flüssigen übergehen. Auf diese Erscheinung, daß ein chemischer Grundstoff je nach seinem allotropen Zustande bei ganz verschiedenen Temperaturen schmelzen kann, hat zuerst Fr. Wöhler[1]) beim Schwefel hingewiesen. „Es ist zu vermuten, daß auch die beiden dimorphen Arten des kristallisierten Schwefels ungleiche Schmelzpunkte haben.“ Es ist jedoch zu beachten, daß es sehr häufig experimentell nicht möglich ist, die eine Kristallform ohne Umwandlung in eine andere bis zu ihrem Schmelzpunkte zu erhitzen. Daher ist die Schmelztemperatur vieler allotroper Formen bisher noch unbekannt, während man ihn bei einigen anderen, wie z. B. beim rhombischen und beim monoklinen Schwefel, mit großer Genauigkeit festlegen konnte. Während sich nun über das Verhältnis der Schmelzpunkte der allotropen Formen der ersten Gruppe, der chemischen Allotropen, bisher nichts aussagen läßt, hat man bei den Schmelztemperaturen der physikalischen Allotropen ein Gesetz aufgefunden, demzufolge die stabile Modifikation stets bei höherer Temperatur schmilzt als die labile. Oberhalb 96,5° sucht sich der rhombische Schwefel in monoklinen umzulagern, ist also in Bezug auf diesen die labilere Modifikation. Dementsprechend liegt sein Schmelz-

[1]) Fr. Wöhler, Lieb. Ann. **41**, 155.

punkt auch tiefer, nämlich bei 112,8°, während der stabile monokline Schwefel erst bei 119,25° schmilzt.

Diese Gesetzmäßigkeit steht im engen Zusammenhange mit dem verschiedenen Dampfdrucke der Allotropen. Von den physikalisch-allotropen Zuständen eines Elementes hat die labilere stets einen höheren Dampfdruck als die stabilere bei derselben Temperatur, so daß man die Umwandlung mit Hilfe einer isothermen Destillation, bezw. einer isothermen Sublimation bewirken kann. Denselben Dampfdruck besitzen die beiden Allotropen demnach bei verschiedenen Temperaturen, und zwar muß die labile Form infolge ihrer höheren Tension abgekühlt werden, um dieselbe Dampfspannung zu erreichen wie die stabile. Da nun der Dampfdruck der beiden Formen beim Schmelzen ungefähr derselbe ist, so muß auch der Schmelzpunkt der stabilen Modifikation höher liegen als derjenige der labilen[1]).

Dasselbe, was für den Dampfdruck gilt, trifft auch für die Löslichkeit zu. Während über das Verhältnis der Löslichkeiten bei den chemisch-isomeren Allotropen bisher nichts bekannt ist, zeigt bei den physikalisch-isomeren Zuständen die labile Form stets die größere Löslichkeit auf, wie es auch thermodynamisch notwendig ist. Ferner muß das Verhältnis der Löslichkeiten vom Lösungsmittel unabhängig sein[2]). So ist z. B. der stabile rote Phosphor in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, während sich die weiße labile Modifikation darin reichlich auflösen läßt. Ferner stellte Broenstedt[3]) für das Verhältnis der Löslichkeiten des rhombischen und des monoklinen Schwefels bei 25,3°, wo also die rhombische Form die stabile ist, folgende Werte fest: In Benzol 1,27, in Aethyläther 1,28, in Aethylbromid 1,28 und in Aethylalkohol 1,3.

Ebenso wie in der Löslichkeit zeigen die verschiedenen allotropen Formen auch Unterschiede in der Lösungsfähigkeit. Bei den chemischen Allotropen liegen hierüber allerdings noch keine Messungen vor, doch ist gar nicht daran zu zweifeln, daß z. B. flüssiger Sauerstoff und flüssiges Ozon einen dritten Stoff in verschiedenem Maße aufzulösen vermögen. In der physikalisch-allotropen Gruppe ist dies verschiedene Lösungsvermögen schon längere Zeit bei dem Uebergang des flüssigen Aggregatzustandes in den festen oder in den gasförmigen beobachtet worden. Die flüssigen Formen vermögen feste oder

[1]) Vergl. hierzu Jul. Meyer, Die Phasentheorie und ihre Anwendung. Diese Sammlung **10**, 377 [1906].

[2]) Jul. Meyer, Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 140 [1903].

[3]) Broenstedt, Zeitschr. physik. Chem. **55**, 371 [1906].

flüssige Stoffe in weit höherem Maße zu lösen, als die feste oder gasförmige Modifikation. Auch bei den polymorphen Formen hat man deutliche Unterschiede beobachtet. Während z. B. das weiße Zinn mit vielen Metallen Legierungen in Form von festen Lösungen einzugehen vermag, scheint dies beim grauen Zinn nicht der Fall zu sein, so daß bei der Umwandlung des weißen Zinns in die graue Modifikation eine mehr oder minder große Entmischung der festen Lösungen eintritt[1]). In ähnlicher Weise besitzt das γ-Eisen noch eine geringe Löslichkeit für Eisenkarbid, während das allotrope α-Eisen diesen Stoff überhaupt nicht mehr zu lösen vermag[2]). Bei dem geringen Beobachtungsmaterial lassen sich für die Lösungsfähigkeit der physikalischen Allotropen noch keine Gesetz- oder wenigstens Regelmäßigkeiten aufstellen. Nicht unwahrscheinlich ist es jedoch indessen, daß das Lösungsvermögen derjenigen Formen das kleinere ist, welche bei tieferen Temperaturen die stabileren sind.

Es hatte sich vorhin gezeigt, daß der Schmelzpunkt von einer allotropen Modifikation zu einer anderen mehr oder weniger wechselt. Anders ist es mit dem Siedepunkt, der nur bei den chemisch-isomeren Zuständen der Elemente wechselt, wie z. B. bei Ozon und beim Sauerstoff, während die Siedepunkte der physikalischen Isomeren durchgängig dieselben sind. Ganz dasselbe gilt auch für die kritischen Daten.

Innerhalb welcher weiten Grenzen die Härte der festen allotropen Zustände wechseln kann, zeigt in äußerst prägnanter Weise das chemische Element Kohlenstoff, je nachdem es als Diamant mit der Härte 10 oder als Graphit mit der Härte 0,5—1,0 auftritt.

Daß zwischen der Härte eines Stoffes und seiner Dichte irgendwelche Beziehungen obwalten, ist eine recht naheliegende Annahme, und Schrauf[3]) hat direkt gesagt: „Die Härte allotroper Körper ist deren Dichte proportional.“ Indessen ist das Beweismaterial für diesen Satz noch recht lückenhaft und teilweise sogar voller Widersprüche. Einen Zusammenhang zwischen der Kristallform und der Dichte der kristallisierten, physikalischen Allotropen vermutet G. Tschermak[4]), da nach seinen Vergleichen die Dichte in jedem folgenden Syteme der Reihe: α-regulär, hexagonal, monoklin, rhombisch, tetragonal, β-regulär größer ist als im vorhergehenden. In dieser Reihe gehören

[1]) Nach unveröffentlichten Beobachtungen von Paul Engler und Julius Meyer.

[2]) Vergl. z. B. F. Wüst, Zeitschr. f. Chem. **15**, 579 [1909].

[3]) Schrauf, Pogg. Ann. **134**, 417 [1868]; Physik. Mineralogie **2**, 69 [1868].

[4]) G. Tschermak, Wiener Akad. Sitzungsber. **45**, 2. Abt., 603 [1862].

unter „α-regulär“ die Elemente mit ungradzahliger Valenz, unter „β-regulär“ aber diejenigen mit gradzahliger Valenz. Aber auch diese Regelmäßigkeit trifft nicht immer zu.

Die Dichte bezw. das spezifische Volumen ist für jede allotrope Modifikation eines Elementes eine charakteristische Größe, deren Bestimmung schon frühzeitig zur Unterscheidung der verschiedenen Zustände ausgeführt wurde. Der Sprung von der Dichte der einen Form zu der einer anderen allotropen ist häufig recht ansehnlich, wie beim Diamant-Graphit von 3,5 auf 2,0, häufig aber auch ganz minimal, wie beim rhombischen und monoklinen Schwefel [1]).

Auf einen interessanten Zusammenhang zwischen Dichte und spezifischer Wärme bei Allotropen hat jüngst A. Wigand [2]) hingewiesen. Je größer die Dichte eines Stoffes ist, desto kleiner ist nach Richarz [3]) der Raum für die Wärmebewegung der kleinsten Teilchen. „Aus der kinetischen Theorie der Atomwärme ergibt sich nun die Folgerung, daß die spezifische Wärme einer Modifikation um so kleiner sein muß, je geringer die Bewegungsfreiheit ihrer Atome ist.“ Wigand kommt im Anschluß an die Richarzschen Untersuchungen über die Dulong-Petitsche Regel so zu dem Satze: „Für allotrope Modifikationen desselben Elementes sind die spezifischen Wärmen um so kleiner, je größer die spezifischen Gewichte sind.“ Die Zahlen, welche für C, B, Si, P, S, Se, Te, As und Sn angeführt werden, bestätigen auch diese Regel wenigstens in qualitativer Hinsicht. Es ist aber zu beachten, daß Wigand den Begriff der Allotropie nur auf die polymorphen Formen beschränkt (siehe Tabelle 1).

Es war weiter oben darauf hingewiesen worden, daß die allotropen Formen sich voneinander durch ihren Energiegehalt unterscheiden. Diese Energiedifferenz kommt bei vielen Vorgängen zum Vorschein, vor allem beim Uebergang der einen Form in eine andere. Der Unterschied im Energiegehalt kann sich auf verschiedene Weise bemerkbar machen, so z. B. als Wärmetönung, als Elektrizitätsentwicklung, als Licht u. s. w. Vor allem ist die Wärmetönung bei der Umwandlung von Allotropen schon frühzeitig beobachtet worden. Es sei nur an die Verdampfungswärme und Kondensationswärme beim

[1]) Nach E. Cohen und J. Olie jr., Zeitschr. physikal. Chem. **71**, 385 [1910], konvergieren die Atomvolumina zweier Allotropen bei tiefen Temperaturen nicht gegeneinander.

[2]) A. Wigand, Naturw. Rundschau **22**, 301 [1907]; Ann. Phys. (4) **22**, 64 [1907].

[3]) Richarz, Zeitschr. anorg. Chem. **59**, 147 [1908].

Tabelle 1.

Substanz	Spez. Gew.	Spez. Wärme	Temperatur der spez. Wärme
S rhombisch	2,06	0,1728	0—54°
S monoklin	1,96	0,1809	0—52°
S unlöslich	1,89	0,1902	0—53°
Se kristallinisch	4,8	0,0840	22—62°
Se amorph (?)	4,3	0,1125	21—57°
Te kristallinisch	6,3	0,0483	15—100°
Te amorph (?)	6,0	0,0525	15—100°
P farblos	1,828	0,202	0—51°
P rot (Hittorf)	2,20 (?)	0,1829	13—56°
As gelb	2,03 (?)	—	—
As schwarz	4,72	0,0861	0—100°
As grau	5,727	0,0822	0—100°
Sb schwarz	5,3	—	—
Sb grau	6,518	0,0494	0°
C Diamant	3,518	0,1178	10,7°
C Graphit	2,25	0,1610	0°
C amorph (Gaskohle)	1,4—1,9	0,2040	24—68°
B kristallinisch	2,535	0,2518	0—100°
B amorph (?)	2,45	0,3066	0—100°
Si kristallinisch	2,49	0,1597	0°
Si amorph (?)	2,35	0,214	21°
Sn weiß	7,286	0,0536	0°
Sn grau	5,85	0,0589 (?)	0—18°
Sn rhombisch	6,54	—	—

Uebergang flüssig $\rightleftarrows$ gasförmig erinnert, an die Schmelz- und Erstarrungswärme, an die Sublimationswärme. Auch beim Uebergang polymorpher Formen in andere wird Wärme verbraucht oder entwickelt, so z. B. bei der Umwandlung des rhombischen in monoklinen Schwefel. Auch die Umwandlung chemisch-allotroper Modifikationen ist mit Wärmetönungen verknüpft, wie der Uebergang des Ozon in Sauerstoff lehrt. Der freiwillige Uebergang der allotropen Zustände erfolgt nun stets so, daß hierbei die freie Energie einem Minimum zustrebt. Je größer der Gehalt einer allotropen Modifikation an freier Energie ist, desto labiler ist sie auch in Bezug auf die anderen. Führt man verschiedene allotrope Formen desselben Elementes in den gleichen Zustand über, so werden die Energieunterschiede frei. Löst man z. B. rhombischen und monoklinen Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf, so sind die Lösungswärmen verschieden und ihr Unterschied

entspricht der Energiedifferenz der beiden Schwefelallotropen. Verbrennt man ferner Diamant, Graphit und Kohle, so erhält man drei verschiedene Verbrennungswärmen, deren Differenzen wiederum den verschiedenen Energiegehalten der drei Kohlenstoffmodifikationen entsprechen. Da die Mengen der freien Energie bei den festen Substanzen häufig mit den Energiemengen überhaupt nahe zusammenfallen, so lassen sich aus den Wärmetönungen, Verbrennungswärmen u. s. w. Schlüsse auf die Beständigkeit der verschiedenen Allotropen ziehen und man schreibt daher meistens der energieärmsten Form die größte Stabilität zu.

Die Energiedifferenzen der Allotropen treten bei ihrer gegenseitigen Umwandlung nicht immer als Wärme auf. Unter geeigneten Bedingungen lassen sich allotrope Metalle z. B. als Elektroden eines galvanischen Elements, eines sogen. Umwandlungselementes benutzen. Hier tritt uns der Unterschied im Energiegehalt in Form von Elektrizität entgegen, wie man es bei dem System: weißes Zinn — $SnCl_4$ als Elektrolyt — graues Zinn beobachten kann. Wird das energetische Potential unter gewissen Bedingungen gleich Null, d. h. stehen die beiden allotropen Formen miteinander im Gleichgewichte wie z. B. beim Umwandlungspunkte, dann wird auch der elektrische Potentialunterschied gleich Null.

Während sich die allotropen Zustände eines chemischen Elementes durch ihre physikalischen Eigenschaften stets mehr oder weniger scharf und charakteristisch voneinander unterscheiden, ist dies in ihrem chemischen Verhalten nicht immer der Fall. Die Allotropieerscheinungen, welche auf physikalischer Isomerie beruhen, setzen die chemische Identität der Molekeln voraus. Davon zu unterscheiden war die Gruppe der chemisch-isomeren Allotropen. Bei dieser läßt sich auch eine Verschiedenheit im chemischen Verhalten vorhersehen, bei den physikalisch-isomeren Allotropen aber nicht. So besitzt z. B. das Ozon ein bedeutend höheres Oxydationspotential als der Sauerstoff, und auch in den Oxydationsprodukten dieser beiden Formen lassen sich Verschiedenheiten nachweisen, die auf die verschiedene Konstitution und Molekulargröße der Oxydantien zurückzuführen sind. So fand z. B. Harries[1]), daß Ozonoxydation und Autoxydation ganz verschiedene Prozesse mit ganz verschiedenen Ergebnissen sind. Die Vermutung des Berzelius, daß die Allotropie auch noch in den chemischen Verbindungen der Allotropen mit anderen Elementen er-

[1]) C. Harries, Lieb. Ann. **343**, 311 [1905].

halten bleiben kann, trifft also wirklich zu, wenn auch in weit bescheidenerem Umfange, als der große Forscher seinerzeit voraussehen konnte.

Die verschiedenen allotropen Formen eines Elementes unterscheiden sich noch in vielen anderen Eigenschaften, wie z. B. Sprödigkeit, Spaltbarkeit, piëzoelektrisches Verhalten u. s. w. Jedoch ist bisher hierüber so gut wie nichts bekannt, so daß auf eine Besprechung nicht weiter eingegangen werden soll.

Im besonderen Teile soll nun nicht jede allotrope Modifikation einzeln beschrieben werden, da diese Aufgabe fast durch jedes Hand- und Lehrbuch der Chemie gelöst wird. Vielmehr wollen wir die verschiedenen Zustände eines Elementes in ihrem Verhältnis zueinander untersuchen. Denn wie wir gesehen haben, kann von Allotropie nur dann die Rede sein, wenn man die eine Form auf die andere bezieht. Nur in dieser Relativität kommt die Allotropie zum Ausdruck.

Im besonderen Teile sollen daher

1. die Gleichgewichtsverhältnisse der allotropen Formen,

2. die nicht im Gleichgewichte befindlichen Systeme dargelegt und besprochen werden.

Unter den Gleichgewichten der Allotropen eines Elementes treffen wir sowohl homogene wie auch heterogene Systeme an. Die homogenen Gleichgewichte beschränken sich indessen nur auf die erste Allotropiegruppe, auf die chemisch-isomeren Zustände, und hier können sie sowohl ein gasförmiges homogenes Gleichgewicht bilden, wie Ozon-Sauerstoff, als auch ein flüssiges, wie im geschmolzenen Schwefel, oder ein festes, wie es wahrscheinlich im Selen vorliegt. Die heterogenen Gleichgewichte anderseits sind aber sowohl bei den chemisch-isomeren als auch bei den physikalisch-isomeren Allotropen anzutreffen und umfassen das Nebeneinanderbestehen der verschiedenen Aggregatzustände und der verschiedenen polymorphen Formen unter verschiedenen Bedingungen.

Was die nicht im Gleichgewichte befindlichen Systeme der Allotropen anbetrifft, so handelt es sich in den wenigen untersuchten Fällen um die Geschwindigkeit, mit welcher das System dem Gleichgewichte zustrebt. Auch die Energieunterschiede mit ihren möglichen maximalen Arbeitsleistungen sind gelegentlich erörtert worden.

Die Bildungsverhältnisse der einzelnen Allotropen sind bisher nur in großen Umrissen bekannt. Der wichtigste Faktor für das Entstehen und Vergehen der verschiedenen Formen ist die Temperatur,

wie schon längere Zeit bekannt ist[1]). In den homogenen Gleichgewichten hängt das Mengenverhältnis der einzelnen Modifikationen mehr oder weniger stark von der Temperatur ab. Bei dem heterogenen Gleichgewichte wird das Existenzgebiet der verschiedenen Zustände von gewissen Temperaturen begrenzt, die als Schmelz-, Siede-, Sublimations- und Umwandlungstemperatur hinreichend bekannt sind.

Wenn eine allotrope Modifikation gezwungen ist, sich umzuwandeln, so tritt nicht immer diejenige Form auf, welche unter den neuen Bedingungen die stabilste ist. Beim Auskristallisieren des gelösten Schwefels bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes 96,5° erhält man z. B. nicht immer die stabile rhombische Form, sondern meistens die unter diesen Verhältnissen labile monokline Modifikation, die sich erst später in rhombischen Schwefel umlagert. Es gilt also auch hier der Frankenheim-Ostwaldsche Satz vom Auftreten der unbeständigsten Zustände. Ist ein System gezwungen, in ein stabileres überzugehen, so wird sich zuerst dasjenige mit dem nächstliegenden Minimum an freier Energie bilden. Dieses System, das unter gegebenen Bedingungen noch labil sein kann, wird sich dann auf einen geeigneten Anstoß hin in ein anderes mit dem nächstliegenden Minimum an freier Energie umlagern u. s. w., bis dasjenige System erreicht ist, welches unter den obwaltenden Bedingungen das tiefstliegende Minimum an freier Energie hat und damit das stabilste ist. Kondensiert man z. B. Schwefeldampf bei Zimmertemperatur, so schlägt sich dieser bei vorsichtigem Arbeiten nicht sofort als rhombischer Schwefel nieder. Man erhält vielmehr zuerst die flüssige Form, die alsdann durch Reiben, Impfen u. dergl. in monoklinen übergeht und dann endlich als rhombischer Schwefel stabil bleibt.

Eine minder wichtige Rolle bei der Bildung der Allotropen spielt der Druck, der in erster Linie die Mengenverhältnisse der Bestandteile der gasförmigen homogenen Gleichgewichte beeinflußt. Bei den heterogenen Gleichgewichten vermag eine Aenderung des Druckes eine minimale Verschiebung der Umwandlungstemperaturen u. s. w. zu bewirken.

Auf die umlagernde Wirkung des Lichtes hat M. Roloff[2]) hingewiesen, die er auf eine Photopolymerisation zurückzuführen sucht. So wandelt sich durch Belichtung gelber Phosphor in die rote Modifikation um, während aus monoklinem Schwefel amorpher

---

[1]) Vergl. z. B. Fehlings Handwörterbuch der Chemie III, 841 u. ff.

[2]) M. Roloff, Zeitschr. physik. Chem. **26**, 342 [1898].

und aus rotem amorphen Selen kristallinisches Selen entstehen soll. Es ist dabei nicht unwahrscheinlich, daß das Licht nur chemisch-isomere Stoffe ineinander umzuwandeln vermag, auf das heterogene Gleichgewicht von physikalisch allotropen Formen aber keinen oder so gut wie keinen Einfluß hat.

Zum Schluß dieses allgemeinen Teiles wollen wir noch einen Blick auf die Verbreitung der Allotropie unter den chemischen Elementen werfen. Berzelius hielt es nicht für unwahrscheinlich, daß die Allotropie eine Eigentümlichkeit sämtlicher Grundstoffe sei, wobei er die Aenderung des Aggregatzustandes nicht weiter in Betracht zog. Berücksichtigt man nur die chemische Allotropie und die Polymorphie, so zeigt es sich, daß sie bisher nur bei wenig Elementen bekannt geworden ist. Aber die Fälle mehren sich mit dem Fortschritt der Untersuchungsmethoden. So hat man z. B. die Umwandlungspunkte des Eisens recht spät entdeckt, ebenso wie das Auftreten von chemischer Allotropie beim Schwefel und beim Tellur. Die Möglichkeit ist jedenfalls vorhanden, daß jedes Element allotrope Zustände aufweisen kann. Ein Zusammenhang zwischen Allotropie und anderen Eigenschaften der Elemente scheint nicht vorhanden zu sein. Die meisten Allotropiefälle hat man bisher in den mittleren Gruppen des periodischen Systems der chemischen Elemente aufgefunden. J. Koppel[1]) behauptet daher, daß allotrope Zustände bei einem Elemente um so weniger zu erwarten seien, je ausgeprägter und eindeutiger sein chemischer Charakter wäre. Die Fähigkeit, allotrope Formen zu bilden, ist über das periodische System nicht regellos zerstreut. Vielmehr scheint sie in gewissen natürlichen Familien besonders stark hervorzutreten. So fallen Schwefel, Selen und Tellur durch die große Anzahl ihrer Polymorphen auf. Sauerstoff und Schwefel, vielleicht auch Selen und Tellur, vermögen ferner chemisch-isomere Allotrope zu bilden. Sehr charakteristisch ist ferner der allotrope Parallelismus zwischen Phosphor, Arsen und Antimon[2]), oder zwischen Eisen, Kobalt und Nickel. Auch die vierte Gruppe tritt durch die Allotropie von Kohlenstoff, Silicium, Zinn und Blei hervor.

Ein Element kann, seinem allotropen Zustande entsprechend, sehr verschiedene Eigenschaften haben. Dadurch aber wird in die bekannte Annahme, daß die Eigenschaften der Elemente Funktionen ihrer Atomgewichte sind, eine Mehrdeutigkeit gebracht. Denn wir

[1]) J. Koppel, Naturw. Rundschau **19**, 263 [1904].
[2]) G. Linck, Zeitschr. anorg. Chem. **56**, 393 [1908].

haben bisher noch keinen Anhaltspunkt, welches Atomvolumen z. B., oder welchen Schmelzpunkt wir für die bekannten L. Meyerschen Kurven auszuwählen haben.

Besonderer Teil.

Die verschiedenen, bisher bekannt gewordenen allotropen Systeme sind im folgenden in homogene und heterogene eingeteilt. Die homogenen allotropen Systeme umfassen die chemische allotrope Isomerie, die bisher also nur als Polymerie auftritt, während bei den heterogenen Systemen von den Aggregatzuständen als bekannt und weniger interessierend abgesehen und nur die physikalische allotrope Isomerie, also die Polymorphie, behandelt ist.

A. Homogene allotrope Systeme.

In dieser Klasse hatte man früher nur ein gasförmiges System. In jüngster Zeit ist aber noch ein flüssiges, eine Lösung zweier flüssiger Allotropen ineinander, und ein festes System, eine feste Lösung zweier kristallisierter Allotropen, hinzugekommen.

1. Sauerstoff.

Das chemische Element Sauerstoff ist mit Sicherheit bisher nur in zwei allotropen Formen bekannt geworden, obgleich die Existenz mehrerer anderer Modifikationen schon häufig vermutet, jedoch bis jetzt nicht einwandsfrei bewiesen worden ist. Der Sauerstoff tritt uns erstens in der wohlbekannten Form des gewöhnlichen Luftsauerstoffes mit dem Molekelgewicht 32 entgegen, und zweitens noch als Ozon mit dem Molekelgewicht 48.

Die Ionisierung des gasförmigen Sauerstoffes durch Lenardstrahlen, ultraviolettes Licht, Radiumstrahlen u. s. w. kann nicht zu den allotropen Zustandsänderungen gezählt werden, da diese Gasionen nicht im freien Zustande auftreten, sondern das negative Ion z. B. nur den Kern eines größeren Komplexes von Sauerstoffmolekülen bildet [1]).

Noch nicht völlig aufgeklärt und nach neueren Untersuchungen überhaupt nicht zutreffend [2]) ist das unstetige Verhalten des Sauer-

[1]) cf. E. Rutherford, Die Radioaktivität, Berlin 1907, S. 57.
[2]) Thiesen, Drudes Ann. **6**, 280 (1901).

stoffes bei der Ausdehnung bei 0,7 mm, welches Bohr [1]) aufgefunden zu haben glaubte und das man auf eine Dissoziation des Sauerstoffes in einfachere allotrope Bestandteile zurückführen wollte. Ein allotropes Assoziationsprodukt des gasförmigen Sauerstoffes nahm Janssen [2]) an. Er beobachtete bei hohen Drucken ein zweites Sauerstoffspektrum, dessen Intensität proportional dem Quadrate des Druckes zunahm. Dieses zweite Spektrum kommt vielleicht einem Assoziationsprodukte $O_4 = (O_2)_2$ zu. Es würde demnach ein Gleichgewicht $2O_2 \rightleftarrows O_4$ vorliegen, das mit steigendem Drucke nach rechts verschoben würde. Die Vermutung wird durch eine Beobachtung Dolezaleks [3]) über die Partialdrucke der beiden Komponenten der flüssigen Luft unterstützt. Die auftretenden Abweichungen der Partialdampfdruckkurven vom theoretischen Verlaufe erklärt Dolezalek durch eine Assoziation der verflüssigten Sauerstoffmolekeln, $2O_2 \rightleftarrows O_4$. K. Drucker [4]) betrachtet überhaupt alle Gase und Flüssigkeiten als derartige Gemische von miteinander im Gleichgewichte stehenden polymeren Stoffen. Eine andere Sauerstoffmodifikation, die ebenfalls höhere Dichte als Ozon haben soll, glaubten E. Ladenburg und E. Lehmann [5]) bei der Untersuchung des ultraroten Absorptionsspektrums von hochprozentigem Ozon gefunden zu haben. Sie fanden fünf rote Streifen, die dem Ozon nicht zukommen, und berechneten für die Dichte der vermuteten Sauerstoffmodifikation den Wert 1,774, so daß die vermutete Sauerstoffform das unmögliche Molekelgewicht 51,5 haben müßte. Die Ladenburg-Lehmannschen Folgerungen sind indessen stark angezweifelt worden, so daß die Existenz dieser neuen Sauerstoffmodifikation noch recht problematisch ist und hier nicht weiter in Betracht kommt. Eine Aufspaltung des molekularen Sauerstoffes in die atomare Form konnte bisher selbst bei den höchsten Temperaturen nicht beobachtet werden, was auch wegen der großen Reaktionsfähigkeit des atomaren Sauerstoffes nicht weiter verwunderlich ist [6]), da sofort die Reaktion $O_2 + O = O_3$ stattfindet.

Wir haben uns demnach nur mit zwei allotropen Formen des Sauerstoffes zu beschäftigen. Sie stehen im Verhältnis der Polymerie

---

[1]) Chr. Bohr, Wied. Ann. **27**, 459 [1886].
[2]) Janssen, C. r. **100—120**. — Baur, Spektroskopie, S. 97.
[3]) Dolezalek, Ref. Zeitschr. angew. Chem. **1909**, 2460.
[4]) K. Drucker, Zeitschr. physik. Chem. **68**, 616 [1909].
[5]) E. Ladenburg und E. Lehmann, Ann. Phys. (4) **21**, 316 [1906].
[6]) Jul. Meyer, Journ. pr. Chem. (2) **72**, 278 (1905).

zueinander und besitzen die Formeln O_2 und O_3. Die Konstitutionsformeln des Sauerstoffes und des Ozons sind

$$O{=}O \quad \text{und} \quad O{=}O{=}O.$$

Ozon und Sauerstoff mischen sich sowohl im gasförmigen als auch im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen. Derartige Systeme befinden sich wohl im physikalischen Gleichgewichtszustande, selten aber im chemischen. Indessen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit der beiden Formen schon bei gewöhnlicher Temperatur so gering, wie wir sehen werden, daß scheinbar auch ein chemischer Gleichgewichtszustand vorliegt.

Die beiden allotropen Sauerstoffmodifikationen können ohne erhebliche Schwierigkeiten ineinander umgewandelt werden. Der Energieunterschied ist ein recht beträchtlicher. Nach St. Jahn[1]) werden bei der Umwandlung von 48 g Ozon in die gleiche Menge Sauerstoff 34000 cal. ($\pm$ 2 %) frei. Die Werte anderer Forscher weichen hiervon etwas nach oben und unten ab.

Die Umwandlung geht nicht vollständig vor sich, sondern bis zu einem bestimmten Ozon-Sauerstoffgleichgewicht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieses Gleichgewicht aber so außerordentlich weit zu Gunsten des Sauerstoffes verschoben, daß man den Ozonzerfall als vollständig betrachten kann. Das Gleichgewicht ist bisher noch nicht mit wünschenswerter Genauigkeit bestimmt worden, weder experimentell noch theoretisch. Immerhin können wir uns schon einen Ueberblick über das Stabilitätsgebiet des Ozons verschaffen. Nach einem Hinweise von Fr. Fischer[2]) nimmt W. Nernst die elektromotorische Kraft der Ozon-Sauerstoffkette jetzt zu 0,46 Volt bei Zimmertemperatur an. Mittels dieses Wertes läßt sich nun das gasförmige O_3/O_2-Gleichgewicht für verschiedene Temperaturen T nach der bekannten Formel

$$\pi = \frac{R \cdot T}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

berechnen, wo R die Gaskonstante, F = 96540 Coulomb, p_1 und p_2 die Partialdrucke der beiden im Gleichgewichte stehenden allotropen Modifikationen bedeuten. Es ergibt sich folgende Tabelle:

---

[1]) Stephan Jahn, Zeitschr. anorg. Chem. **60**, 337 [1908].

[2]) Fr. Fischer, Berl. Ber. **39**, 966 [1906]. Vergl. auch W. Nernst, Zeitschrift Elektrochem. **9**, 892 [1903].

Tabelle 2.

T absolut	C°	Vol.-% O_3
273°	0°	$9{,}55 \cdot 10^{-16}$
373°	100°	$3{,}34 \cdot 10^{-11}$
773°	500°	$9{,}60 \cdot 10^{-5}$
1273°	1000°	$2{,}21 \cdot 10^{-2}$
1773°	1500°	$2{,}37 \cdot 10^{-1}$
2273°	2000°	0,88
3273°	3000°	3,64
4273°	4000°	7,53
5273°	5000°	12,75

Bei gewöhnlicher Temperatur ist dies Gleichgewicht demnach so sehr nach der Seite des Sauerstoffes verschoben, daß sich das mit ihm im Gleichgewichte befindliche Ozon auch nicht mit den feinsten analytischen Methoden nachweisen läßt, ein Ergebnis, welches die Praxis bekanntlich bestätigt. Mit steigender Temperatur wächst der Ozongehalt, um von ungefähr 1000° an analytisch nachweisbar zu werden. Daß Ozon bei sehr hohen Temperaturen in merklichen Mengen entsteht, wird bekanntlich unter gewissen Verhältnissen zur Ozondarstellung benutzt. Nach Fr. Fischer[1]) ist der Ozongehalt eines Sauerstoffstromes, der an einem glühenden Nernststifte vorbeistreicht, ungefähr 1,5 Volumprozent. Nimmt man die Temperatur des Nernststiftes zu ungefähr 2500° an, so ergibt sich eine erträgliche Uebereinstimmung mit dem Werte der Tabelle. St. Jahn[2]) setzt die elektromotorische Kraft der Ozon-Sauerstoffkette gleich $\pi = 0{,}65$ Volt. Mit diesem Werte berechnen sich etwas andere Ozonkonzentrationen; jedoch bleibt das Bild im großen und ganzen dasselbe. Jahn hat für die Berechnung des Gleichgewichtes noch eine andere Formel angeführt. Bezeichnet K die Gleichgewichtskonstante des Ozon-Sauerstoffsystems, $K = \frac{(p_{O_2})^3}{(p_{O_3})^2}$, Q_0 die Wärmeentwicklung des Ozonzerfalles beim absoluten Nullpunkte, α und β die Koeffizienten der Gleichung

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \ldots,$$

so ist die beim Ozonzerfall zu gewinnende Arbeit A[3])

$$A = R \cdot T \cdot \ln K = Q_0 - \Sigma \alpha_p \cdot T \cdot \ln T - \Sigma \beta \cdot T^2 + J \cdot T + \ldots,$$

[1]) Fr. Fischer, loc. cit.

[2]) St. Jahn, Zeitschr. anorg. Chem. **60**, 331 [1908].

[3]) Vergl. z. B. Jul. Meyer, Einführung in die Thermodynamik, Halle 1906, S. 192.

wo J die Integrationskonstante ist und α_p sich auf konstanten Druck bezieht. Durch kritisches Einsetzen der entsprechenden Werte in diese Gleichung erhält Jahn

$$\lg K = \frac{7500}{T} + 0{,}88 \lg T - 5{,}6,$$

wodurch das Stabilitätsgebiet des Ozons bei tieferen Temperaturen festgelegt ist. Auch diese Gleichung liefert Zahlen, die erkennen lassen, wie außerordentlich minimal die Gleichgewichtskonzentration des Ozons bei Temperaturen unterhalb 1000° ist.

Es sei noch erwähnt, daß sich von den 34100 cal., welche beim Ozonzerfall frei werden, bei 0° nicht weniger als 30000 cal. in Arbeit verwandeln lassen.

Flüssiges Ozon und flüssiger Sauerstoff mischen sich, soweit bekannt, in allen Verhältnissen. Nach Hunter[1]) besitzt eine Mischung mit 4—5 % Ozon ein Dampfdruckmaximum bei etwa + 89,7° absol.

Ueber das chemische Gleichgewicht zwischen flüssigem Sauerstoff und flüssigem Ozon ist bisher nichts bekannt geworden. Jedoch muß man mit Rücksicht auf das gasförmige Gleichgewichtssystem annehmen, daß die entsprechende Ozonkonzentration unendlich klein ist. Damit steht die Tatsache, daß man flüssiges Ozon und flüssigen Sauerstoff mischen und lange aufheben kann, nicht im Widerspruch. Denn wie wir sofort sehen werden, ist die Umwandlungsgeschwindigkeit bei derartig tiefen Temperaturen unendlich langsam.

Ueber die Geschwindigkeit, mit welcher sich gasförmiges Ozon in gasförmigen Sauerstoff umwandelt und auf das Gleichgewicht hinstrebt, sind eingehendere Untersuchungen angestellt worden. Man hatte früher angenommen, daß der Uebergang des Ozons in Sauerstoff erst von einer bestimmten Temperatur an erfolgt, und Andrews[2]) hatte die Temperatur dieses angeblichen Zersetzungspunktes zu 237° bestimmt. Es wurde aber bald erkannt, daß das Ozon sich bei jeder Temperatur umwandelt und daß die Geschwindigkeit der Desozonisierung von verschiedenen Umständen abhängt. Der Zerfall des Ozons kann dadurch eintreten, daß ein Ozonmolekül auf einen festen Stoff trifft, der die Zersetzung in Sauerstoff katalytisch bewirkt. Da an dieser Reaktion nur ein einziges Ozonmolekül beteiligt ist, so läßt sich schon im voraus sagen, daß diese katalytische Zersetzung an den Gefäßwänden u. s. w. monomolekular verläuft. Neben dieser äußeren, von

[1]) M. A. Hunter, The Journ. of Physik. Chem. **10**, 330 [1906].
[2]) Th. Andrews, Phil. Trans. **1856**, 12.

fremden, mehr oder weniger zufälligen Gegenständen abhängigen Umwandlungsursache hat das Ozon aber auch noch eine innere, nämlich die Tendenz zur Erreichung des oben geschilderten Gleichgewichtes zwischen O_2 und O_3. Dieses Streben kann dadurch zum Ausdruck kommen, daß ein einzelnes Molekül zerfällt nach der Gleichung

$$O_3 = O_2 + O \quad \text{oder} \quad O_3 = 3O,$$

und daß die freien Sauerstoffatome sich dann mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit zu weiteren Molekülen vereinigen oder mit anderen Ozonmolekülen reagieren. In diesem Falle liegt ebenfalls ein monomolekularer Vorgang vor, der sich aber in zwei aufeinanderfolgenden Stufen abspielt. Anderseits ist es aber auch möglich, daß ein Zerfall der Ozonmoleküle erst durch Zusammentreffen von je zwei Molekülen bewirkt wird: $2O_3 = 2O_2 + 2O$ oder $2O_3 = 6O$. Auch hier vereinigen sich die freien Sauerstoffatome erst in einer zweiten Reaktion zu Molekülen. In diesem Falle liegt also eine bimolekulare, sich in zwei Stufen abspielende Reaktion vor. E. Warburg[1]) konnte nun zeigen, daß die katalytische Zersetzung des Ozons durch äußere Ursachen einen monomolekularen Verlauf nimmt, dessen Geschwindigkeit aber, wie auch Perman und Greaves[2]) fanden, neben der Temperatur von diesen äußeren Ursachen, wie Gefäßwänden, Feuchtigkeit, porösen Stoffen, Metalloxyden u. s. w. abhängt.

Eine noch unaufgeklärte äußere Ursache der Ozonzersetzung bildet belichtetes Chlor. F. Weigert[3]) mischte dem ozonisierten Sauerstoff verschiedene Anteile Chlor bei und beobachtete, daß sich dieses System im Dunkeln nicht veränderte, wohl aber durch das sichtbare Licht einer Quarz-Quecksilberlampe. Der Reaktionsverlauf wurde bisher nicht festgelegt, scheint aber recht kompliziert zu sein.

E. Warburg stellte ferner auf statischem Wege fest, daß der von äußeren Ursachen unabhängige Ozonzerfall bimolekularen Charakter trägt, ein Ergebnis, das auch J. K. Clement[4]) auf dynamischem Wege bestätigen konnte. Eine eingehendere Untersuchung des Reaktionsverlaufes hat St. Jahn[5]) ausgeführt. Er kommt zu dem Schluß, daß die Ozonzersetzung sich in zwei Stufen abspielt.

---

[1]) E. Warburg, Ann. Phys. (4) **9**, 1286 [1902]; **13**, 1080 [1904].

[2]) E. Ph. Perman und R. H. Greaves, Proceed. Roy. Soc. Lond. **80 A**, 353 [1908].

[3]) Fr. Weigert, Zeitschr. Elektrochem. **14**, 685 [1908].

[4]) J. K. Clement, Ann. Phys. (4) **14**, 341 [1904].

[5]) St. Jahn, Zeitschr. anorg. Chem. **48**, 260 [1905].

$$\begin{array}{ll} \text{I.} & 2O_3 = 2O_2 + 2O \\ \text{II.} & 2O_3 + 2O = 4O_2 \\ \hline & 4O_3 \quad\quad = 6O_2. \end{array}$$

Für den Gesamtverlauf der Desozonisierung ist überraschenderweise nicht Stufe I maßgebend, sondern die zweite Stufe.

Die Geschwindigkeit der Desozonisierung und ihre Abhängigkeit von der Temperatur kommt in den Geschwindigkeitskonstanten k zum Ausdruck, welche sich durch Integration der bimolekularen Geschwindigkeitsgleichung $-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^2$ zu $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$ ergibt, wenn C die Masse des Ozons in Gramm pro Liter zur Zeit t, C_0 also die Ozonmasse beim Beginn der Versuche bedeutet. Aus folgender Tabelle Clements[1]) geht hervor, in welch hohem Grade k mit der Temperatur wächst.

Tabelle 3.

Temperatur	k beobachtet	k berechnet
100°	0,514	0,455
120°	2,98	2,73
127°	4,75	4,89
135°	8,99	9,31
150°	29,1	29,11
175°	181	164
200°	766	747
243°	9350	7 820
250°	—	11 000
1000°	—	$29 \cdot 10^9$

Die von E. Warburg erhaltenen Werte der bimolekularen Reaktionskonstante sind von gleichen Größenordnungen.

van't Hoff[2]) hat für die Abhängigkeit der Konstanten von der Temperatur die Gleichung

$$\ln k = -\frac{A}{T} + D$$

aufgestellt. Clement berechnet aus seinen Versuchsergebnissen $A = 5700$ und $D = 14{,}939$. Die hiermit berechneten k-Werte sind ebenfalls in die Tabelle eingetragen und stimmen mit den beobachteten recht gut überein.

[1]) J. K. Clement, loc. cit.

[2]) J. H. van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik S. 127.

Mit Hilfe dieser Zahlen läßt sich nun berechnen, innerhalb welcher Zeit der Ozongehalt des Sauerstoffes bei bestimmter Temperatur z. B. von 1,0 % auf 0,001 % zurückgeht. Bei 1000° sind hierzu 0,00053 Sekunden erforderlich, bei 250° schon 5 Minuten und 50 Sekunden, und bei 100° sogar schon $3{,}076 \cdot 10^6$ Sekunden oder fast 1 Jahr. Bei dieser außerordentlichen Langsamkeit der spontanen Ozonzersetzung bei tieferen Temperaturen ist es auch erklärlich, daß das Ozon bei gewöhnlicher Temperatur den Charakter eines stabilen Körpers trägt und sich auch bei schärfster Beobachtung dem Gleichgewichtszustande mit Sauerstoff nicht merklich nähert, obwohl die Tendenz dazu vorhanden ist.

Die enorme Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons bei hohen Temperaturen erklärt es übrigens, warum das bei hohen und sehr hohen Temperaturen etwa gebildete Ozon beim Abkühlen wieder völlig verschwindet und nur unter gewissen Vorsichtsmaßregeln erhalten werden kann.

Die Erreichung des Ozon-Sauerstoffgleichgewichtes von der Sauerstoffseite her ist bisher nicht untersucht worden, da hier die experimentellen Schwierigkeiten bedeutend größer sind als bei der Desozonisierung.

2. Schwefel.

Der Schwefel ist seit der Aufstellung des Begriffes der Allotropie das typische allotrope Element gewesen. Aber während man bis vor einigen Jahren bei ihm nur polymorphe Allotropie beobachtet hat, sind jetzt auch noch chemisch-isomere Formen dieses Stoffes bekannt geworden, sowohl im gasförmigen wie auch im flüssigen Zustande.

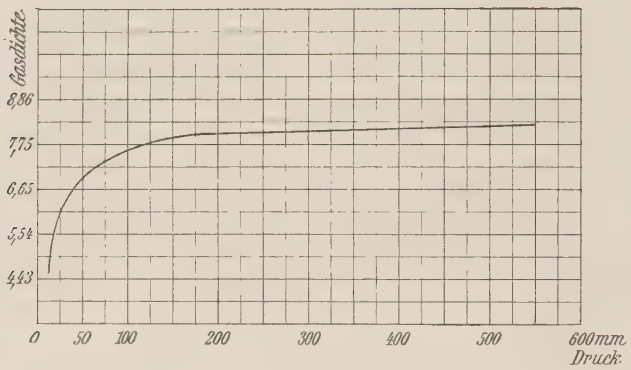
Es ist schon frühe aufgefallen, daß die Dampfdichte des Schwefels nicht konstant ist. Eingehendere Untersuchungen zeigten, daß der geschmolzene Schwefel Moleküle aussendet, welche aus 8 Atomen bestehen. Diese Schwefelmoleküle haben aber das Bestreben, in kleinere Bestandteile zu zerfallen, von denen mit Sicherheit die Moleküle S_4, S_2 und Schwefelatome nachgewiesen sind, während die Existenz der Moleküle S_6 noch unsicher und auch wohl unwahrscheinlich ist.

Wir haben es demnach erstens mit dem Dissoziationsgleichgewicht $S_8 \rightleftarrows 2S_4$ zu tun, dem sich ein zweites Dissoziationsgleichgewicht $S_4 \rightleftarrows 2S_2$ anschließt, um schließlich in $S_2 \rightleftarrows 2S$ zu endigen.

Diese stufenweise Dissoziation des Schwefeldampfes ist schon

recht häufig untersucht worden[1]), ohne daß jedoch schon völlige Klarheit über die vorliegenden Verhältnisse herrschte. Mit Sicherheit ist festgestellt worden, daß der Zerfall der Moleküle S_8 mit steigender Temperatur und mit abnehmendem Drucke wächst. H. Biltz[2]) hat die Dampfdichte des Schwefels bei seinem Siedepunkte unter wechselnden Drucken bestimmt. Aus Fig. 1 erkennt man, wie die Dampfdichte sich bei steigenden Drucken den Werten für $S_8 = 8{,}86$ asymptotisch nähert, während sie bei sehr geringem Drucke bei S_2 zu suchen ist. Die Gasdichte ist auf Luft = 1 bezogen. Bei Drucken unter 30 mm treten vielleicht auch schon einatomige Molekeln auf[3]).

Fig. 1.



Daß die Dampfdichte des Schwefels mit steigender Temperatur abnimmt, zeigt folgende Tabelle, welche einer anderen Untersuchung von H. Biltz[4]) entnommen ist.

Tabelle 4.

Temperatur	Dichte auf Luft = 1	Molekulargewicht
468°	7,8	$S_{7,1} = 227$
481°	7,5	$S_{6,7} = 215$
523°	7,1	$S_{6,4} = 205$
581°	5,5	$S_{4,7} = 159$
606°	4,7	$S_{4,2} = 134$

[1]) Ueber die theoretische Untersuchung vergl. z. B. E. Riecke, Zeitschr. physikal. Chem. **6**, 430 [1890] und Ostwald, Lehrbuch **II**, **2**, 328.

[2]) H. Biltz, Berl. Ber. **34**, 2490 [1901].

[3]) Preuner und Schupp, Zeitschr. physik. Chem. **68**, 129 [1909].

[4]) H. Biltz, Zeitschr. physik. Chem. **2**, 920 [1888].

Bei tieferen Temperaturen und bei Drucken, die nur um ein geringes kleiner sind als die entsprechenden Dampftensionen, haben O. Bleier und L. Kohn[1]) recht genaue Messungen angestellt.

Tabelle 5.

Temperatur	Dichte auf Luft = 1	Molekulargewicht
193°	8,73	$S_{7,85} = 251,1$
212°	8,67	$S_{7,80} = 249,6$
236°	8,52	$S_{7,66} = 245,2$
262°	8,34	$S_{7,50} = 240,1$
310°	8,26	$S_{7,44} = 237,9$

Man sieht also, wie sich das Molekulargewicht des Schwefeldampfes mit sinkender Temperatur dem Werte S_8 nähert. Mit steigender Temperatur wird der Zerfall in kleinere Bestandteile immer vollständiger, und für 1719° stellten V. Meyer und H. Biltz[2]) die Molekulargröße $S_2 = 64$ fest. In jüngster Zeit ist es nun auch gelungen, diese Schwefelmolekeln in Atome zu zerspalten. Bei sehr hohen Temperaturen, die mit dem Nernstschen Iridiumofen erreicht wurden, wandten W. Nernst[3]) und v. Wartenberg[4]) das Viktor Meyersche Dampfdichteverfahren an und fanden die Dampfdichte des Schwefels bei 2020° zu $S_{1,69} = 54$ und bei 2070° zu $S_{1,55} = 50$.

Durch diese Untersuchungen ist also die Existenz der gasförmigen polymeren Allotropen S_8, S_2 und S sichergestellt. Ueber die Eigenschaften dieser Stoffe ist nichts bekannt.

Einen sehr interessanten Fall eines Gleichgewichtes zwischen zwei chemischen Isomeren hat man im geschmolzenen Schwefel aufgefunden. Es war schon lange aufgefallen[5]), daß einerseits der Erstarrungspunkt des reinen monoklinen Schwefels von seiner Vorgeschichte abhängig ist, und daß anderseits der geschmolzene Schwefel zuerst hellgelb und dünnflüssig ist, bei zunehmender Temperatur aber zähflüssiger und von dunklerer Farbe wird.

Die Beeinflussung des Erstarrungspunktes des monoklinen Schwefels ist darauf zurückzuführen, daß sich in dem geschmolzenen Schwefel

[1]) O. Bleier und L. Kohn, Berl. Ber. **33**, 50 [1900].
[2]) V. Meyer und H. Biltz, Zeitschr. physik. Chem. **4**, 266 [1889].
[3]) W. Nernst, Zeitschr. Elektrochem. **9**, 626 [1903].
[4]) H. v. Wartenberg, Zeitschr. anorg. Chem. **56**, 320 [1907].
[5]) Vergl. z. B. Schaum, Ann. Chem. **308**, 18.

ein Schwefelisomeres bildet, welches sich wie ein fremder, aufgelöster Stoff verhält und den Erstarrungspunkt herabdrückt. Wie A. Smith und W. B. Holmes [1]) zeigten, kommt dem reinen monoklinen Schwefel die Schmelz- und Erstarrungstemperatur 119,25 ° zu. In der Schmelze bildet sich beim Erhitzen ein chemisches Isomeres, welches beim plötzlichen Abkühlen (Eingießen der Schmelze in kaltes Wasser) erhalten bleibt und als amorpher, in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel bezeichnet wird. Es konnten bisher im günstigsten Falle ungefähr 30 % amorpher Schwefel in der umgeschmolzenen Masse nachgewiesen werden. Ob dieser allotropen Schwefelmodifikation das Kennzeichen „amorph" mit Berechtigung beigelegt wird, ist sehr zweifelhaft. Wie Smith und Holmes gefunden haben, ist die Erniedrigung des Erstarrungspunktes der Schwefelschmelze proportional ihrem Gehalte an amorphem Schwefel. Während sich nun die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Schwefels aus seiner Schmelzwärme 9,368 cal.[2]) zu 328 berechnet, fanden Smith und Holmes nur den Wert 42,5, so daß dem gelösten amorphen Schwefel die Molekulargröße $\frac{328}{42,5} = 7,75$ zukommt oder rund S_8, dieselbe Molekulargröße, die auch dem nichtdissoziierten Schwefeldampfe und dem in Schwefelkohlenstoff u. s. w. gelösten Schwefel zukommt.

Es liegt demnach in der Schwefelschmelze ein Gleichgewicht zwischen dem gewöhnlichen, flüssigen, löslichen Schwefel und dem unlöslichen vor.

$$S_{(\text{flüssig, löslich})} \rightleftarrows S_{(\text{flüssig, unlöslich})}.$$

Die beiden allotropen Formen sind chemisch-isomer (dynamisch-isomer, hylotrop-isomer). Das Gleichgewicht zwischen beiden Modifikationen hängt von der Temperatur ab und wird durch Fig. 2 wiedergegeben.

Wir haben es in der Schmelze mit einem pseudobinären System zu tun. Die Abszisse gibt den Prozentgehalt von unlöslichem Schwefel an. Die Linie HKDE ist die Gleichgewichtskurve der beiden Komponenten für verschiedene Temperaturen. A = 119,25 ° ist der Schmelzpunkt des reinen monoklinen Schwefels, B = 112,8 ° der des reinen rhombischen [3]). Durch Zusatz des unlöslichen Schwefels wird der Schmelzpunkt längs der Linie AD bezw. BE erniedrigt. D und E

[1]) A. Smith und W. B. Holmes, Zeitschr. physik. Chem. **42**, 469 [1902].

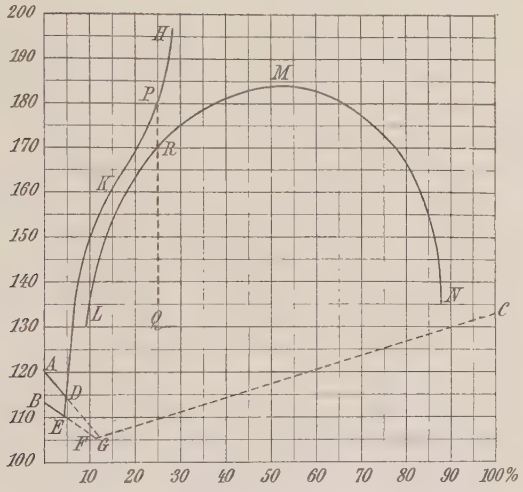
[2]) Person, Ann. Chim. Phys. (3) **21**, 295; vergl. jedoch A. Wigand, Zeitschr. physik. Chem. **63**, 272 [1908], der die Schmelzwärme 10,4 findet.

[3]) H. R. Kruyt, Zeitschr. physik. Chem. **64**, 513 [1908].

sind die „natürlichen Schmelzpunkte“ der beiden Schwefelmodifikationen, in denen die mit dem Erstarrungsprodukte im Gleichgewichte stehende Schmelze den dieser Temperatur entsprechenden Gehalt an unlöslichem Schwefel besitzt. Die Temperaturen dieser natürlichen Schmelzpunkte, die sich bei genügend langsamer Abkühlung immer einstellen müssen, wurden von Kruyt[1]) zu 114,5° mit 3,6 % unlöslichem Schwefel und zu 110,6° festgestellt.

C ist der bisher noch nicht beobachtete Schmelzpunkt des unlöslichen Schwefels und demgemäß F und G die noch nicht reali-

Fig. 2.



sierten eutektischen Punkte zwischen unlöslichem Schwefel einerseits und rhombischem bezw. monoklinem Schwefel anderseits.

Etwas oberhalb 160° bemerkt man in der Gleichgewichtskurve der beiden chemischen Isomeren einen Wendepunkt, der sich auch physikalisch durch das Zäherwerden der Schmelze und eine auffallende Wärmetönung zu erkennen gibt.

Kühlt man die Schwefelschmelze sehr langsam ab, so bleibt sie immer homogen. Bei raschem Abkühlen aber treten zwei flüssige Phasen auf, wie Malus[2]) zuerst beobachtete. Diese Erscheinung ist wohl darauf zurückzuführen, daß der flüssige lösliche und der flüssige unlösliche Schwefel nur beschränkt ineinander löslich sind. Könnte man die Umwandlungsgeschwindigkeit der beiden Allotropen ineinander

[1]) H. R. Kruyt, Zeitschr. physik. Chem. **64**, 513 [1908].

[2]) Malus, Ann. Chim. Phys. (7) **24**, 491 [1901].

praktisch gleich Null machen und beide dann in annähernd gleichen Teilen zusammenschmelzen, so würde man zwei flüssige Schichten erhalten, deren Zusammensetzung z. B. bei 135° durch die Punkte L und N gegeben wäre. Im kritischen Punkte M würde die gegenseitige Löslichkeit vollständig werden. Indessen ist über die Lage dieser Löslichkeitskurve noch nichts Genaueres bekannt. Wir können nur sagen, daß die Gleichgewichtskurve HE außerhalb derselben liegt. Kühlt man nun eine Schmelze, die sich z. B. bei 180° bezüglich ihrer dynamischen Isomeren ins Gleichgewicht gesetzt hat (Punkt P), so plötzlich ab, daß keine Verschiebung des Gleichgewichtes längs der Gleichgewichtskurve eintreten kann, so bewegen wir uns auf der Linie PQ in das Innere der Löslichkeitskurve. Kühlen wir auf z. B. 135° ab, so können wir eine an beiden Isomeren übersättigte Lösung erhalten (Punkt Q), die aber leicht in zwei Phasen von der Zusammensetzung L und N zerfällt[1]).

Sieht man von den flüssigen Kristallen ab, so hat man hier das erste Beispiel eines Systems, in dem zwei flüssige Phasen *eines* unabhängigen Bestandteiles nebeneinander bestehen.

Das Gleichgewicht zwischen den beiden Schwefelallotropen ist von Katalysatoren, wie z. B. SO_2, CO_2, NH_3 u. s. w., völlig unabhängig, wird aber durch Licht etwas zu Gunsten des unlöslichen Schwefels verschoben. Indessen darf dieser Effekt nicht, wie es Roloff[2]) tut, als Photopolymerisation betrachtet werden, da der unlösliche Schwefel dieselbe Molekülgröße besitzt wie der flüssige lösliche, wie wir weiter unten sehen werden.

A. Wigand[3]) fand, daß die Gleichgewichtskonzentration des unlöslichen Schwefels durch Belichtung bei 118° bis um 10% gesteigert wird.

Einen etwas tieferen Einblick in das pseudobinäre System des geschmolzenen Schwefels hat eine Untersuchung von A. Wigand[4]) gewährt, der die Geschwindigkeit maß, mit welcher sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren einstellt. Es ergab sich dabei das überraschende Resultat, daß die Umwandlung des flüssigen löslichen

---

[1]) A. Smith, W. B. Holmes und E. S. Hall, Zeitschr. physikal. Chem. **52**, 602 [1905]. — Fr. Hoffmann und R. Rothe, Ebenda **55**, 113 [1906]. — A. Smith und C. M. Carson, Ebenda **57**, 685 [1907]. — H. R. Kruyt, Ebenda **64**, 513 [1908].

[2]) M. Roloff, Zeitschr. physik. Chem. **26**, 342 [1898].

[3]) A. Wigand, Zeitschr. physik. Chem. **65**, 442 [1909].

[4]) A. Wigand, Zeitschr. physik. Chem. **63**, 272 [1908].

Schwefels in die unlösliche Form und der inverse Vorgang umkehrbare Reaktionen erster Ordnung sind. Sind A und B die Konzentrationen der beiden Schwefelmodifikationen beim Beginn des Versuches, so ist die Geschwindigkeit der Reaktion

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A - x) - k_2 (B + x)$$

und, da $\frac{k_1}{k_2} = K$ die Gleichgewichtskonstante ist,

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{K \cdot A - B}{(KA - B) - x (K + 1)}.$$

Wigand fand, daß $k_1 + k_2$ recht gute konstante Werte ergab, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 6.

Temperatur	$\frac{k_1 + k_2}{2{,}303}$	$K = \frac{k_1}{k_2}$
121,4	0,00252	0,0454
„	0,00266	
131,1	0,00406	0,0546
„	0,00413	
140,6	0,00925	0,0625

Die Geschwindigkeit der Einstellung auf das Gleichgewicht wächst also mit der Temperatur stark an. Indessen gibt es auch verschiedene Stoffe, die die Reaktionsgeschwindigkeit zu verändern vermögen. Zu den beschleunigend wirkenden Katalysatoren gehören nach Smith und Holmes Kohlendioxyd und Ammoniak, zu den negativen Katalysatoren Schwefeldioxyd.

Die Molekulargröße des unlöslichen Schwefels im gelösten Zustande und damit höchst wahrscheinlich auch als Flüssigkeit hatte sich zu S_8 ergeben. Da die Umwandlung eine Reaktion erster Ordnung ist, so muß auch dem löslichen Schwefel die Molekulargröße S_8 zukommen, so daß hier der seltene Fall von metamerer Allotropie vorzuliegen scheint.

Die Umwandlung $S_{\text{löslich}} \rightarrow S_{\text{unlöslich}}$ ist von einer Wärmetönung begleitet, die Wigand nach der van't Hoffschen Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q}{R T^2}$$

zu $Q = 21{,}1$ g-cal. pro Gramm Schwefel berechnet. Die Umwandlungswärme nimmt mit steigender Temperatur ab. Die spezifische Wärme

des flüssigen Schwefels in der Nähe des Schmelzpunktes gibt Wigand zu 0,230 an, die des monoklinen Schwefels bei derselben Temperatur zu 0,220.

3. Selen.

Die große Aehnlichkeit zwischen Schwefel und Selen zeigt sich nicht nur in ihrem chemischen Verhalten, sondern unter anderem auch darin, daß beide Elemente in einer ungewöhnlich großen Anzahl von allotropen Modifikationen, sowohl chemischer als auch physikalischer Art, aufzutreten vermögen.

Das Selen vermag ebenso wie der Schwefel schon im gasförmigen Zustande in mehreren polymeren Allotropen zu existieren, die miteinander im homogenen Gleichgewichte stehen. Bei tieferen Temperaturen besteht das gasförmige Selenmolekül wahrscheinlich aus acht Atomen, bei höheren nur noch aus zwei und bei sehr hohen endlich aus einem Atom.

$$Se_8 \rightleftarrows 4\,Se_2 \quad \text{und} \quad Se_2 \rightleftarrows 2\,Se.$$

Ueber den Einfluß des Druckes auf diese Dissoziationen ist bisher noch nichts bekannt geworden. Ueber den Einfluß der Temperatur gibt folgende Tabelle Auskunft.

Tabelle 7.

Temperatur	Beobachtetes Molekulargewicht	Druck	Beobachter
774	$Se_{2,6}$	Angaben fehlen	E. Szarvassi [1])
815	$Se_{2,4}$		„
898	$Se_{2,2}$		„
918	$Se_{2,1}$		„
956	$Se_{2,1}$		„
969	$Se_{2,0}$		„
1165	$Se_{2,0}$		„
1750—1800	$Se_{2,0}$	757,4 mm	H. Biltz [2])
2080	$Se_{1,5}$	—	H. v. Wartenberg [3])

Von den Eigenschaften dieser verschiedenen polymeren Allotropen des Selens ist bis jetzt nichts Genaueres bekannt.

An der Schmelze des Selens sind bisher keine außergewöhnlichen Eigenschaften beobachtet worden, die etwa wie beim geschmolzenen

[1]) E. Szarvassi, Berl. Ber. **30**, 1244 [1897].
[2]) H. Biltz, Zeitschr. physik. Chem. **19**, 385 [1896].
[3]) H. v. Wartenberg, Zeitschr. anorg. Chem. **56**, 331 [1906].

Schwefel einen Schluß auf die Existenz zweier oder mehrerer chemisch-isomerer Modifikationen erlaubten. Jedoch dürfte eine eingehendere Untersuchung wohl auch hier Bemerkenswertes ergeben. Hingegen treffen wir diesen Fall nach den Untersuchungen von R. Marc[1]) merkwürdigerweise im festen Zustande an.

Die eine der verschiedenen polymorphen Selenmodifikationen (vergleiche auch unter B, heterogene allotrope Systeme), das sogen. metallische, kristallinische Selen B, ist, wie R. Marc wahrscheinlich gemacht hat, nicht einheitlich, sondern stellt eine feste Lösung zweier chemisch-isomerer Allotropen des Selens dar, die sich in einem von der Temperatur abhängigen Gleichgewichte befinden. Den Beweis für diese Annahme hat R. Marc dadurch erbracht, daß er reines, auf 200° erhitztes Selen B rasch abkühlte. Dann ändert sich die elektrische Leitfähigkeit dieser Selenform linear mit der Temperatur, weil das Gleichgewicht unter diesen Umständen keine Zeit zu einer merklichen Verschiebung findet. Die Leitfähigkeit des schnell gekühlten Selens B bleibt nun aber bei konstanter Temperatur nicht konstant, sondern nimmt fortgesetzt ab, da das System einem neuen Gleichgewichtszustand zustrebt. Die Einstellungsgeschwindigkeit des Selens B in das neue Gleichgewicht ist sehr langsam, wenn der Stoff rein ist, kann aber durch Zusätze katalytisch beschleunigt werden. Sehr vorteilhaft haben sich geringe Silberzusätze (0,01 % Ag) erwiesen, ferner Zerreiben und darauf folgendes Pressen. Es wird dann stets der gleiche Endzustand erreicht, d. h. dieselbe Leitfähigkeit, einerlei ob man sich der neuen Temperatur von oben oder von unten her nähert. Von großer Bedeutung ist es, daß das Gleichgewicht im Selen B nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Belichtung in reversibler Weise abhängt. Das Licht verschiebt das Gleichgewicht zu Gunsten der allotropen Selenform mit größerer elektrischer Leitfähigkeit. Marc konnte zeigen, daß die Wirkung des Lichtes sich nicht nur auf die Oberfläche des Selens erstreckt, sondern auch noch bis zu einer Tiefe von $5 \cdot 10^{-5}$ mm ins Innere dringt. Ueber die Eigenschaften der beiden, im Selen B im Gleichgewichte befindlichen chemisch-isomeren Allotropen läßt sich leider nur aussagen, daß die eine eine viel größere elektrische Leitfähigkeit besitzt als die andere, worauf dann auch wohl die lichtempfindliche Eigenschaft der „Selenzellen“ beruht.

---

[1]) R. Marc, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Selens. Hamburg-Leipzig 1907.

H. R. Kruyt[1]) hält das elektrische Leitvermögen des Selens nicht für geeignet, um einen Einblick in die inneren Verhältnisse zu gewinnen. Er benutzt dafür das spezifische Gewicht und findet, daß Temperaturerhöhung das Gleichgewicht nach seiten der Allotropen mit dem geringeren spezifischen Volumen verschiebt. Unter dem Einfluß des Lichtes geht diese Umwandlung zurück. Aus den Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit des Selens könnte man den Schluß ziehen, daß die beiden Selenallotropen eine Verbindung bilden, die im festen Zustande mit ihren Dissoziationsprodukten mischbar ist. Hier darf man wohl noch nähere Aufklärung erhoffen.

4. Tellur.

Die Allotropieverhältnisse dieses Elementes sind noch recht wenig geklärt. Töpler[2]) vermutete das Auftreten einer plastischen Tellurmodifikation, die also dem sogen. plastischen Schwefel entsprechen würde. Geschmolzenes und dann rasch abgekühltes Tellur zeigte ferner merkwürdige Aenderungen des elektrischen Leitvermögens und nach Bidwell[3]) auch eine merkwürdige, an Selen erinnernde Lichtempfindlichkeit. Schließlich scheint auch der Schmelzpunkt dieser Tellurmodifikation tiefer zu liegen als der des langsam kristallisierten, welcher nach Mathey[4]) bei 450° liegt, während Töpler für das rasch erstarrte 420° fand. Auch die Auflösungswärme dieser Tellurmodifikation in Brom liegt nach Berthelot und Fabre[5]) tiefer als die des langsam kristallisierten.

Im gasförmigen Zustande vermag das Tellur analog dem Schwefel und dem Selen in mehreren Polymeren aufzutreten. H. Biltz[6]) bestimmte die Dampfdichte des Te bei 754,4 mm Druck und 1750 bis 1800° zu 9,13, während dem Molekül Te_2 der Wert 8,83 zukommt. Bei 2070° ist das Tellurmolekül Te_2 nach v. Wartenberg[7]) teilweise in Atome zerfallen, da die Dampfdichte bei dieser Temperatur einer Molekulargröße $Te_{1,3}$ entspricht.

---

[1]) H. R. Kruyt, Zeitschr. anorg. Chem. **64**, 315 [1909].
[2]) Töpler, Ann. Phys. (2) **53**, 363 [1894].
[3]) Bidwell, Phil. Mag. (5) **40**, 233.
[4]) Mathey, Proceed. Roy. Soc. **68**, 161 [1901].
[5]) Berthelot und Fabre, Ann. Chim. Phys. (6) **14**, 103 [1887].
[6]) H. Biltz, Zeitschr. physik. Chem. **19**, 417 [1896].
[7]) H. v. Wartenberg, Zeitschr. anorg. Chem. **56**, 331 [1906].

5. Chlor.

Nach Beobachtungen von Kellner[1]) soll gasförmiges Chlor durch die Behandlung mit elektrischen Entladungen besonders energische Eigenschaften erlangen, die durch Bildung eines polymeren Chlors, vergleichbar dem Ozon, erklärt wurden. Die größere Wirksamkeit derartig vorbehandelten Chlors auf Benzol z. B. wurde von Ruß[2]) bestätigt. Untersuchungen von Foster[3]) und von Briner und Durand[4]) machen es jedoch wahrscheinlich, daß die auffälligen Eigenschaften dieses Chlors nicht auf Bildung eines allotropen Polymeren, sondern auf Verunreinigung durch Sauerstoff bezw. Chloroxyde zurückzuführen ist.

Die sogen. Induktionsperiode, welche man bei der Belichtung eines Chlor-Wasserstoffgemisches beobachtet und auf die Existenz eines durch die Belichtung aktivierten Chlors zurückzuführen suchte[5]), dürfte ebenfalls ihre Ursache in minimalen Verunreinigungen haben.

6. Stickstoff.

H. Teudt[6]) hatte beobachtet, daß sich der Stickstoff der Luft aus Wasser nicht vollständig auskochen läßt. Er vermutet daher eine allotrope Stickstoffmodifikation in der Luft. Indessen ist diese Schlußfolgerung durchaus unnötig, da sich auch noch andere Gase durch Auskochen aus verschiedenen Flüssigkeiten nur schwer oder nur unvollständig entfernen lassen[7]).

7. Phosphor.

Die allotropen Verhältnisse des Phosphors sind bisher noch recht wenig geklärt. Mit Sicherheit ist das Auftreten von zwei polymeren Formen im Gaszustande nachgewiesen. Troost und Deville[8]) stellten bei 500° und 1040° die Dampfdichten 4,35 und 4,50 fest, die dem Phosphormolekül P_4 mit der berechneten Dampfdichte 4,29 gut ent-

---

[1]) Kellner, Zeitschr. Elektrochem. **8**, 500 [1902].

[2]) Ruß, Wiener Monatshefte **26**, 627 [1905].

[3]) G. W. A. Foster, Berl. Ber. **38**, 1781 [1905].

[4]) E. Briner und E. Durand, Zeitschr. Elektrochem. **14**, 706 [1908].

[5]) Ch. M. Burgess und D. L. Chapman, Proceed. Chem. Soc. **20**, 52 [1904]; **22**, 37 [1906].

[6]) H. Teudt, Zeitschr. physik. Chem. **26**, 43 [1898].

[7]) Vergl. z. B. Jul. Meyer, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 540.

[8]) Troost und Deville, C. r. **56**, 891 [1863].

sprechen und so mit den Molekulargrößen des gelösten Phosphors übereinstimmen. Bei höheren Temperaturen, 1484° und 1677°, sinken die Dampfdichten, wie V. Meyer und H. Biltz[1]) fanden, auf 3,63 und 3,23 herab, so daß man eine Dissoziation in einfachere Moleküle annehmen muß, die wahrscheinlich nach $P_4 \rightleftarrows 2\,P_2$ erfolgt. Näheres über die Eigenschaften dieser beiden polymeren Allotropen ist nicht bekannt.

Im flüssigen Zustande scheinen ebenfalls zwei chemisch-isomere Phosphormodifikationen auftreten zu können. Der farblose Phosphor schmilzt bei 44,5° und siedet unter Atmosphärendruck bei 290°. Die kritische Temperatur berechnet sich aus den Werten der molekularen Oberflächenenergie zu 422°. Da die verschiedenen Varietäten des roten Phosphors im geschlossenen Rohre bei unbekanntem Drucke erst bei 630° schmelzen, wie Chapman[2]) fand und Stock[3]) bestätigte, so liegt hier eine zweite flüssige Phosphormodifikation vor. Es ist auch möglich und nicht unwahrscheinlich, daß die aus dem roten Phosphor entstehende Schmelze eine im Gleichgewichtszustand befindliche Schmelze von zwei chemisch (dynamisch) allotropen Modifikationen ist, die also der Schwefelschmelze an die Seite zu stellen wäre. Stock und Gomolka[4]) weisen auch darauf hin, daß die vorsichtig abgekühlten Schmelzen des roten Phosphors stets die farblose Modifikation enthalten.

Noch völlig ungeklärt sind die Beziehungen der festen Phosphormodifikationen zueinander. Indessen dürfte wohl schon so viel feststehen, daß es nur zwei Formen im festen Zustande gibt, nämlich den farblosen Phosphor und den Hittorfschen kristallisierten roten Phosphor, der infolge von Verunreinigungen in verschiedenen Varietäten als gewöhnlicher roter Phosphor auftreten kann. Es ist bisher noch nicht mit Sicherheit entschieden, ob hier ein Fall von Polymorphie oder von chemischer Isomerie vorliegt. Jedoch scheint das letztere das Wahrscheinliche zu sein[5]). Dafür spricht die Verschiedenheit der Schmelzen beider Modifikationen. Ferner ist es schwer erklärlich, warum sich der farblose Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur auch bei energischem Impfen nicht in die stabilere rote Form umlagert. Als

[1]) V. Meyer und H. Biltz, Berl. Ber. **22**, 725 [1889].
[2]) Chapman, Proceed. Chem. Soc. **15**, 102 [1899].
[3]) A. Stock, Berl. Ber. **41**, 1604 [1908].
[4]) A. Stock und Fr. Gomolka, Berl. Ber. **42**, 4510 [1909].
[5]) Auch E. Cohen und J. Olie jr., Zeitschr. physik. Chem. **71**, 1 [1910], sprechen sich in diesem Sinne aus.

weitere Stütze für die Ansicht, daß die beiden Phosphormodifikationen dynamisch-allotrop sind, sei die Wirkung des Lichtes erwähnt, welche den farblosen Phosphor in roten verwandelt, eine Erscheinung, welche man bisher nur bei chemischen Umlagerungen aufgefunden hat.

Ein Zustandsdiagramm für die Gleichgewichte der beiden Phosphormodifikationen aufzustellen, ist zur Zeit noch nicht angängig, da vorläufig die Gleichgewichtsdaten völlig unbekannt sind. Es dürfte sich voraussichtlich an das Diagramm des Schwefels (Fig. 2) anschließen mit dem Unterschiede, daß die Gleichgewichtslinie zwischen farblosem und rotem Phosphor die gegenseitige Löslichkeitskurve schneidet.

Für diese Auffassung spricht auch die Beobachtung A. Colsons[1]), daß sich der rote Phosphor nicht aus jeder Lösung von farblosem Phosphor in Schwefelkohlenstoff abscheidet, sondern erst bei einer bestimmten Konzentration.

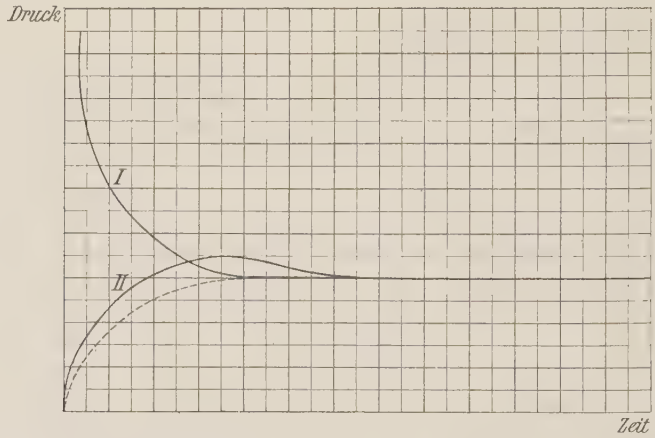
Bei tieferen Temperaturen scheint das Gleichgewicht zu Gunsten des roten Phosphors verschoben zu sein, so daß diese Form den Eindruck der stabileren hervorruft. Anderseits ist die Umwandlungsgeschwindigkeit außerordentlich klein. Bei höheren Temperaturen scheint das Gleichgewicht mehr auf seiten des farblosen Phosphors zu liegen, da der Phosphordampf bei rascher Abkühlung fast ausschließlich diese Modifikation liefert. Roter und farbloser Phosphor scheinen ferner miteinander feste Lösungen zu bilden. Denn der rote Phosphor, den man durch Erhitzen des farblosen erhält, enthält stets mehr oder minder große Mengen des giftigen und entzündlichen Ausgangsmaterials. Es ist noch unentschieden, ob der rote Phosphor eine einheitliche feste Lösung, oder vielmehr ein Gemisch des kristallisierten roten (Hittorfschen) Phosphors mit dieser festen Lösung ist.

Es entspricht demnach der rote Phosphor dem unlöslichen Schwefel, der farblose Phosphor aber dem rhombischen oder monoklinen Schwefel. Ebenso wie beim Schwefel erfolgt auch die Umwandlung des farblosen Phosphors in die rote Modifikation monomolekular, wie Schenck[2]) gefunden hat. Wir müssen daher beiden Allotropen dieselbe Molekülgröße P_4 zuschreiben. Es erklärt sich dadurch, daß die Dampfdichtebestimmungen über die An- und Abwesenheit der verschiedenen Phosphorformen keine Auskunft geben. Daß aber der Phosphordampf, möge er von rotem oder farblosem Ausgangsmaterial abstammen, im Gleichgewichtszustande ein Gemisch beider

[1]) A. Colson, C. r. **146**, 71, 401 [1908].
[2]) R. Schenck, Berl. Ber. **36**, 4208 [1903].

Dampfsorten P_4 (rot) und P_4 (farblos) darstellt, geht aus den statischen Phosphordampfuntersuchungen von G. Lemoine[1]) hervor. Erhitzt man bei konstanter Temperatur eine gewisse Menge gelben Phosphors in einem bestimmten Raume, so nimmt der ursprünglich hohe Dampfdruck allmählich ab, um nach einiger Zeit konstant zu werden (Kurve I in Fig. 3). Verdampft man weiter etwas roten Phosphor, so steigt der Dampfdruck allmählich an, um bei demselben Werte wie der gelbe Phosphor konstant zu werden (Kurve II). Der Dampfdruck der roten Modifikation schießt anfangs etwas über den Enddruck hinaus, um dann wieder abzunehmen. Es dürfte dies zweifellos auf den stets vorhandenen Gehalt an gelbem Phosphor zurückzuführen sein, der ja

Fig. 3.



einen viel höheren Dampfdruck besitzt. Bei Anwendung des reinen roten (Hittorfschen) Phosphors dürfte die Aenderung des Dampfdrucks in der Mitte der Kurve wohl dem gestrichelten Teile folgen. Wir erreichen auf jeden Fall, unabhängig vom Ausgangsmaterial, denselben Gleichgewichtszustand im Phosphordampfe.

Den Dampfdruck des reinen farblosen Phosphors hat man bei verschiedenen Temperaturen festgelegt. Auch beim roten Phosphor hat man die Tension bestimmt. Indessen scheint es doch, als ob man hier den Dampfdruck des im Gleichgewicht befindlichen Systems roter — farbloser Phosphor gemessen hat. Die Schlüsse, die z. B. B. Roozeboom[2]) aus dem Verhältnisse der beiden Dampfdruckkurven gezogen hat, bedürfen daher auf Grund eingehenderen experimentellen Materials einer Revision.

[1]) G. Lemoine, Ann. Chim. Phys. (4) **24**, 129 [1871].
[2]) B. Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte I, 170.

8. Arsen.

Polymere Formen des Arsens haben V. Meyer und H. Biltz[1]) im Arsendampf aufgefunden, der bei niederen Temperaturen Moleküle As_4 enthält, bei höheren Temperaturen aber nach der Gleichung $As_4 \rightleftarrows 2\,As_2$ dissoziiert, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 8.

Temperatur	Molekulargewicht	Formel	Temperatur	Molekulargewicht	Formel
644°	309	$As_{4,1}$	1325°	278	$As_{3,70}$
670°	308	$As_{4,1}$	1437°	189	$As_{2,52}$
764°	306	$As_{4,1}$	1715°	157	$As_{2,1}$
860°	295	$As_{3,93}$	1736°	160	$As_{2,1}$

Die Aehnlichkeit mit Phosphor im Verhalten ist sehr deutlich. In Schwefelkohlenstofflösungen tritt das Arsen ebenfalls mit der Formel As_4 auf. In Wismut soll es sich nach Heycock und Neville[2]) triatomar als As_3, in Blei und Kadmium aber atomar als As lösen. Eine genauere Untersuchung ist wünschenswert.

9. Antimon.

H. Biltz[3]) fand, daß im Antimondampfe bei 1572° Molekeln $Sb_{2,96}$, bei 1640° aber $Sb_{2,68}$ vorhanden sind. H. v. Wartenberg[4]) hat dann die Dampfdichte bei 2070° gemessen und festgestellt, daß hier hauptsächlich atomare Molekeln vorliegen. Nach Heycock und Neville[5]) liegen bei einer Lösung von Antimon in geschmolzenem Blei biatomare Molekeln vor, im geschmolzenen Kadmium aber atomares Sb.

10. Wismut.

Crafts[6]) stellte fest, daß Wismutdampf bei 1650° die Dampfdichte 350 hat, was der Formel $Bi_{1,7}$ entspricht. Nach v. Warten-

---

[1]) V. Meyer und H. Biltz, Zeitschr. physik. Chem. **4**, 263 [1889]. — H. Biltz, Zeitschr. physik. Chem. **19**, 385 [1896].

[2]) Heycock und Neville, Journ. Chem. Soc. **57**, 376 [1890]; **61**, 888 [1892].

[3]) H. Biltz, Berl. Ber. **22**, 725.

[4]) H. v. Wartenberg, Zeitschr. anorg. Chem. **56**, 327 [1907].

[5]) Heycock und Neville, Journ. Chem. Soc. Trans. **57**, 376 [1890]; **61**, 888 [1892].

[6]) Crafts, Berl. Ber. **36**, 1690 [1903].

berg[1]) sinkt die Dampfdichte bei 2070° auf 224, der Formel $Bi_{1,1}$ entsprechend. Bei niedrigen Temperaturen liegen also wohl biatomare Molekeln Bi_2 vor, die beim Erhitzen nach der Gleichung $Bi_2 \rightleftarrows 2\,Bi$ in Atome zerfallen.

B. Heterogene allotrope Systeme.

Die heterogenen Systeme, welche aus zwei oder drei Aggregatzuständen eines Elementes bestehen, sind so bekannt und ohne weiteres Interesse für die allotropen Erscheinungen, daß sie hier nicht besonders besprochen werden sollen. Wir beschränken uns daher nur auf solche heterogene Systeme, welche aus zwei oder drei polymorphen Formen eines Grundstoffes aufgebaut sind, und haben es daher nur mit festen Stoffen zu tun.

1. Schwefel.

Die polymorphe Mannigfaltigkeit des Schwefels ist recht groß. Dabei sind die verschiedenen Modifikationen, deren Anzahl bis auf sechs geschätzt wird, in ihren Eigenschaften zum Teil noch so gut wie unbekannt. Am eingehendsten sind bisher der rhombische und der monokline Schwefel untersucht worden, die zueinander im Verhältnis der Enantiotropie stehen, während bei den übrigen in Bezug auf die rhombische Form Monotropie vorzuliegen scheint. Bei tieferen Temperaturen ist die rhombische Form stabiler als die monokline; bei höheren Temperaturen ist es umgekehrt. Der Punkt, in welchem beide Modifikationen im Gleichgewichte miteinander stehen, liegt bei gewöhnlichem Drucke bei 95,6°. Indessen ist diese Temperatur noch etwas unsicher. Unter gewissen Vorsichtsmaßregeln gelingt es, die Umwandlung des rhombischen Schwefels bei der Umwandlungstemperatur zu vermeiden und den Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels zu erreichen, der bei 112,8° liegt. Der Schmelzpunkt des reinen monoklinen Schwefels liegt nach Smith und Holmes bei 119,25° (vergl. S. 74).

Von den charakteristischen Kennzeichen dieser beiden enantiotropen Schwefelmodifikationen sei die spezifische Wärme erwähnt, die A. Wigand[2]) recht genau bestimmte (siehe Tabelle 9).

Die Dichte des rhombischen Schwefels wird zu 2,06, die des monoklinen zu 1,96 angegeben. Doch dürften beide Werte noch mit einiger Unsicherheit behaftet sein, da die aus ihnen berechnete Volumen-

[1]) H. v. Wartenberg, Zeitschr. anorg. Chem. **56**, 331 [1907].
[2]) A. Wigand, Ann. Phys. **22**, 64 [1907].

Tabelle 9.

Temperatur-intervall	Spezifische Wärme	Substanz
0—32°	0,1719	Rhombischer Schwefel
0—54°	0,1728	„ „
0—94°	0,1751	„ „
0—33°	0,1774	Monokliner Schwefel
0—54°	0,1809	„ „
0—53°	0,1902	Amorpher unlöslicher Schwefel

änderung bei der Umwandlung, $\Delta v = 0{,}025$, mit der experimentell gefundenen, $\Delta v = 0{,}013$ bis $0{,}014$, nicht übereinstimmt. Die Umwandlungswärme beträgt 2,52 g-cal., nach Tammann[1]) 2,678 g-cal., während J. Brönsted[2]) den etwas niedrigeren Wert 2,40 g-cal. findet. Da die Differenz der spezifischen Wärme des rhombischen und monoklinen Schwefels der absoluten Temperatur proportional ist[3]), so läßt sich aus dieser Differenz, auf den Umwandlungspunkt bezogen, und der bei der Umwandlung beobachteten Volumenänderung die Abhängigkeit des Umwandlungspunktes von dem darauf lastenden Drucke nach der Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v}{c_2 - c_1}$$

berechnen. Man erhält so Werte von 0,037 bis 0,040, die mit den von Tammann[4]) experimentell ermittelten völlig übereinstimmen.

Die Löslichkeiten der beiden Schwefelmodifikationen, die nach den Sätzen der Thermodynamik in bestimmten Beziehungen zueinander stehen müssen[5]), sind recht genau von J. Brönsted[6]) für einige Lösungsmittel bestimmt worden. Er findet das Verhältnis der Löslichkeiten unabhängig vom Lösungsmittel zu 1,40 bei 0°, 1,28 bei 25,3° und 1,2 bei 40,0°. Aus der Gleichung

$$\lg \frac{s_1}{s_2} = \frac{Q}{4 \cdot T} \cdot \frac{32}{2{,}303} \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_u}\right)^2\right]$$

wo T_u die Umwandlungstemperatur ist, berechneten sich für die Temperaturen 0°, 25,3° und 40,0° die Löslichkeitsverhältnisse 1,395, 1,259

[1]) G. Tammann, Kristall. und Schmelzen, S. 275.
[2]) J. N. Brönsted, Zeitschr. physik. Chem. **55**, 375 [1906].
[3]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl., S. 701.
[4]) G. Tammann, Wied. Ann. **68**, 553 [1899].
[5]) Jul. Meyer, Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 140 [1903].
[6]) J. N. Brönsted, Zeitschr. physik. Chem. **55**, 379 [1906].

und 1,194 in ausgezeichneter Uebereinstimmung mit den gefundenen Werten. J. Brönsted hat aus seinen Löslichkeitsdaten die Arbeitsmengen berechnet, die beim isothermen Uebergang der labilen Modifikation in die stabile zu gewinnen sind. Sie stimmen mit den nach der Gleichung

$$A = \frac{Q}{2} \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_u}\right)^2\right]$$

berechneten gut überein [1]).

Tabelle 10.

T absolut	A beobachtet	Berechnet in g-cal.
273	0,72	0,72
288,5	0,64	0,63
291,6	0,63	0,60
298,3	0,57	0,56

Die Existenzgebiete des rhombischen, des monoklinen und des geschmolzenen Schwefels ersehen wir aus Fig. 4. Dabei ist zu beachten, daß als Endpunkte der Dampfdruckkurven der beiden festen Schwefelmodifikationen die „natürlichen" Schmelzpunkte gewählt sind, da es sich ja auch in der Schmelze um Gleichgewichtszustände handelt.

A ist der Umwandlungspunkt zwischen rhombischem und monoklinem Schwefel, B der natürliche Schmelzpunkt des monoklinen 114,5 und C der des rhombischen Schwefels 110,6°. In einem Diagramm, das den wirklichen Verhältnissen entspricht, würde übrigens die Dampfdruckkurve E A B F mit der Abszissenachse fast zusammenfallen, während der Schnittpunkt D viel weiter hinaufgerückt wäre. Der Veränderlichkeit des Umwandlungspunktes A mit dem Drucke entspricht die Umwandlungslinie A D, während B D die entsprechende Schmelzkurve des monoklinen Schwefels ist. Im Punkte D, welcher nach Tammanns [2]) Messungen bei 151° und 1320 kg Druck pro Quadratzentimeter liegt, existieren also rhombischer, monokliner und flüssiger Schwefel nebeneinander. C D G ist die Schmelzkurve des rhombischen Schwefels.

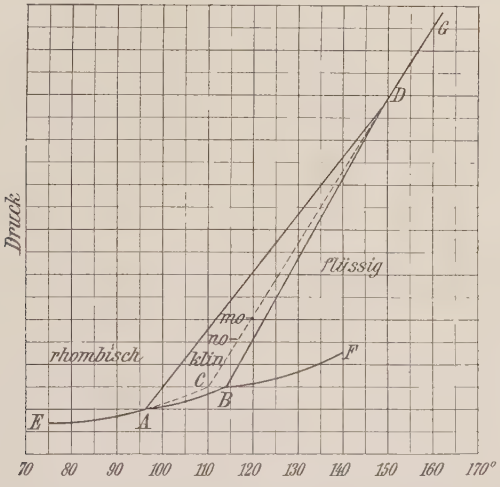
Daß die Veränderungen in der Schwefelschmelze einen Einfluß auf die verschiedenen Umwandlungs- und Schmelzkurven haben, ist auch Tammann [3]) aufgefallen, der eine Veränderung des Schmelz-

[1]) Jul. Meyer, Zeitschr. Elektrochem. **16**, 132 [1910].
[2]) G. Tammann, Wied. Ann. **68**, 675 [1899]; Ann. Phys. **3**, 178 [1900].
[3]) G. Tammann, Kristall. und Schmelzen, S. 272.

druckes mit der Zeit der Erhitzung feststellte. Diese Einflüsse harren indessen noch der Klarstellung.

Die Geschwindigkeit, mit welcher sich der kristallisierte Schwefel aus der Schmelze bildet, die sogen. Kristallisationsgeschwindigkeit, ist sehr eingehend von Gernez[1]) untersucht worden. Er fand, daß diese Kristallisationsgeschwindigkeit von der Modifikation abhängt, welche man gegebenenfalls durch Impfen aus der unterkühlten Schmelze erhält. Von Einfluß ist ferner die Temperatur der Unterkühlung, und zwar nimmt nach Gernez die Geschwindigkeit der Bildung der kristalli-

Fig. 4.



sierten Form mit fallender Temperatur zu. Indessen hat Gernez die Unterkühlung nicht sehr weit getrieben, und es ist sehr fraglich, ob sich nicht bei gewissen Temperaturen ein Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit erkennen lassen wird, oder ob sie einen konstanten Wert erreicht, wie es z. B. Tammann[2]) beim Benzophenon u. s. w. aufgefunden hat. Von Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit ist ferner die Temperatur, bei welcher der Schwefel geschmolzen worden ist, und die Zeit dieser Erhitzung. Diese eigentümlichen Erscheinungen führte schon W. Ostwald[3]) in richtiger Erkenntnis der Sachlage auf die Bildung allotroper Formen in der Schmelze, also des

---

[1]) Gernez, C. r. **93**, 1477 [1881]; **94**, 144 [1882]; **97**, 1433 [1883]; **98**, 915 [1884]; **100**, 1328 [1885].

[2]) G. Tammann, Kristall. und Schmelzen, S. 133.

[3]) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie **II**, **2**, 283, 465.

unlöslichen Schwefels, wie Smith und Holmes u. a. gezeigt haben, zurück. Nachdem die homogenen Gleichgewichte zwischen diesen chemisch-isomeren Allotropen in der Schmelze bekannt geworden sind, wäre eine eingehendere quantitative Untersuchung auf Grund der neuen Erkenntnisse nicht ohne Wichtigkeit. Ueber den Einfluß der Unterkühlung der Schwefelschmelze auf die Bildungsgeschwindigkeit des monoklinen Schwefels gibt folgende Tabelle Aufschluß.

Tabelle 11.

Unterkühlung	Erstarrungsdauer für 1 cm	K.-G.	Unterkühlung	Erstarrungsdauer für 1 cm	K.-G.
39,1	0,20″	5,00 cm	15,3	0,77″	1,30 cm
36,8	0,23	4,35	14,6	1,04	0,962
26,6	0,29	3,45	13,9	1,19	0,840
24,3	0,36	2,78	12,4	2,14	0,467
20,2	0,47	2,13	11,1	2,91	0,344
19,6	0,50	2,00	9,1	3,84	0,260

Bei diesem Versuch war der Schwefel 5 Minuten lang auf 129,5° erhitzt und dann 15 Minuten lang auf die entsprechende Temperatur unterkühlt worden. Bei zwei anderen Versuchen unter denselben Bedingungen erhielt Gernez die Kristallisationsgeschwindigkeit 1,82 und 2,00 cm. Wurde die Dauer der Erhitzung bei 129,5° auf 35 Minuten erhöht, so sank die Kristallisationsgeschwindigkeit auf 0,215 cm, und bei 60 Minuten Erhitzungsdauer auf 0,173 cm. Es zeigt sich also, daß die infolge der verlängerten Erhitzungsdauer vergrößerte Menge des unlöslichen Schwefels die Kristallisationsgeschwindigkeit herabsetzt und sich so überhaupt wie ein artfremder Stoff verhält. Denn durch Verunreinigungen wird die Kristallisationsgeschwindigkeit stets herabgesetzt.

Bei längerer Dauer der Unterkühlung vermindert sich allmählich die Menge des unlöslichen Schwefels. Denn wie wir auf S. 74 gesehen haben, verschiebt sich das Gleichgewicht in der Schmelze mit sinkender Temperatur zu Ungunsten der unlöslichen Modifikation. Daher muß die Kristallisationsgeschwindigkeit wachsen, was Gernez auch bestätigt fand.

Mit steigenden Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht nach der Seite des unlöslichen Schwefels. Gleichzeitig wächst die Geschwindigkeit, mit welcher sich dieses Gleichgewicht einstellt. Daher muß unter sonst gleichen Bedingungen die Kristallisationsgeschwindig-

keit abnehmen, wenn die Temperatur der Erhitzung der Schmelze gesteigert wird, was ebenfalls mit den Tatsachen übereinstimmte. Bei Erhitzungstemperaturen über 173,5° fand Gernez aber wieder eine Zunahme der Kristallisationsgeschwindigkeit, eine Erscheinung, die noch der Erklärung bedarf.

Läßt man aus der Schmelze den rhombischen Schwefel auskristallisieren, so beobachtet man ähnliche Erscheinungen. Indessen ist hier aber die Kristallisationsgeschwindigkeit viel kleiner als vorhin.

Die Geschwindigkeit der Umwandlung des rhombischen Schwefels in die monokline Form ist ebenfalls von Gernez gemessen worden. Auch hier zeigte sich überraschenderweise der Einfluß der Vorgeschichte des Schwefels, so daß man wohl auch in dem aus dem Schmelzflusse gewonnenen rhombischen und monoklinen Schwefel noch die Anwesenheit der unlöslichen Modifikation annehmen muß. Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeit gibt folgende Tabelle Auskunft.

Tabelle 12.

Temperatur	U.-G.	Temperatur	U.-G.
100,9°	0,0015 cm	108,9°	0,033 cm
105,6	0,0095	110,0	0,040
106,5	0,011	111,2	0,057
107,8	0,018		

Die Umwandlungsgeschwindigkeit wächst also auch hier mit dem Abstande von der Umwandlungstemperatur 95,6°.

Bei der Umwandlung des monoklinen Schwefels in rhombischen wächst die Umwandlungsgeschwindigkeit anfangs ebenfalls mit dem Abstande von der Umwandlungstemperatur, erreicht dann aber das theoretisch vorausgesehene Maximum und wird wieder kleiner.

Was die übrigen polymorphen Schwefelmodifikationen anbetrifft, so läßt sich bisher darüber nur wenig sagen. In Bezug auf die rhombische Form scheinen sie sämtlich irreversibel verwandelbar, also monotrop zu sein. Muthmann[1]), der diese verschiedenen Formen näher untersuchte, unterscheidet neben dem gewöhnlichen rhombischen und dem monoklinen Schwefel vom Schmelzpunkte 119,25 noch zwei andere, die ebenfalls im monoklinen Systeme kristallisieren. Eine dieser monoklinen Formen soll nach Muthmann bei 113,5° schmelzen. Mög-

[1]) Muthmann, Zeitschr. Kristallogr. **17**, 337 [1890].

licherweise liegt hier der natürliche Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels vor, so daß diese Form als besondere Modifikation hinwegfallen würde. Ein von Engel[1]) entdeckter monokliner Schwefel soll unterhalb 100° schmelzen. O. Silvestri und später Friedel[2]) haben schließlich einen triklinen Schwefel aufgefunden. Indessen sind diese Angaben wohl sämtlich auf Grund der neueren Erkenntnisse über das Gleichgewicht der chemisch-isomeren Schwefelformen einer eingehenderen Prüfung zu unterwerfen, die wohl eine Vereinfachung ergeben dürfte. Ebenso bedürfen die verschiedenen Angaben über flüssige, halbflüssige, grüne, schwarze und blaue Schwefelabscheidungen sehr der Nachprüfung, da hier wohl Gemische, Verunreinigungen u. s. w. eine Rolle spielen dürften.

2. Selen.

Das sogen. amorphe, glasige Selen bildet keine besondere Modifikation, sondern ist die genügend unterkühlte, metastabile Schmelze. Bei den polymorphen Selenformen unterscheidet man eine metallische und eine metalloide Form, von denen jede noch in zwei Modifikationen auftreten kann.

Die beiden roten, nichtmetallischen Selenformen kristallisieren nach Muthmann[3]) monoklin. Das rote monokline Selen α soll sich aus heißem Schwefelkohlenstoff in dünnen, durchsichtigen, roten Blättchen mit halb metallischem Glanze ausscheiden und zwar merkwürdigerweise neben den dicken, kurzen Prismen des roten monoklinen Selens β. Die Angabe bedarf der Nachprüfung, da die beiden polymorphen Formen wohl kaum allgemein miteinander im Gleichgewichte stehen können. Das rote monokline Selen α wandelt sich bei 110—120° irreversibel in graues metallisches um. Ein Umwandlungspunkt liegt hier aber wohl nicht vor, da beide Formen im Verhältnis der Monotropie zu stehen scheinen. Wahrscheinlich wird die auch bei tieferen Temperaturen vorhandene Umwandlungsgeschwindigkeit durch Erwärmen so erhöht, daß bei 110—120° ein Umwandlungspunkt vorzuliegen scheint. Bei sehr raschem Erhitzen wird die Umwandlung vermieden und der Schmelzpunkt erreicht, der nach Saunders[4]) bei 170—180° liegt. Das rote monokline Selen β soll sich bei 125—130° in graues metallisches umwandeln und bei raschem Erhitzen bei 180° schmelzen. Im

[1]) Engel, C. r. **112**, 866.
[2]) Fouqué-Michel-Lévy, Synthèse des mineraux, 1882, S. 289.
[3]) Muthmann, Zeitschr. Kristallogr. **17**, 353 [1890].
[4]) Saunders, Journ. Phys. Chem. **4**, 474 [1900].

Gegensatz zum Selen α vermag Selen β mit Schwefel keine Mischkristalle zu bilden.

Nach den Untersuchungen von R. Marc[1]) unterscheidet man beim metallischen kristallinischen Selen ebenfalls noch zwei Modifikationen A und B. Selen A entsteht durch genügend langes Erwärmen der amorphen Form auf 170°. Diese Substanz besitzt graue Farbe und kristallinische Struktur. Die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff beträgt 3—3,4 mg in 100 ccm. Selen A kann als Nichtleiter der Elektrizität betrachtet werden. Jedoch nimmt der Widerstand mit steigender Temperatur rasch ab und ist bei 170° auf den 20. Teil des Widerstandes $5 \cdot 10^5$ Ohmzentimeter bei gewöhnlicher Temperatur gefallen. Selen A wandelt sich beim Erwärmen über 170° leicht in die stabilste Modifikation, in das Selen B um, welches blaugraue Farbe besitzt und sich zu 2 mg in 100 ccm Schwefelkohlenstoff löst. Selen B ist ein Leiter der Elektrizität und ist nicht einheitlich, sondern, wie wir im vorhergehenden Teile gesehen haben, eine feste Lösung von zwei im dynamischen Gleichgewichte stehenden, chemisch-isomeren Allotropen des Selens.

Selen B ist die stabilste Modifikation sämtlicher Polymorphen. Demnach müssen die anderen Formen eine größere Löslichkeit besitzen, was auch mit den Tatsachen übereinstimmt. Dementsprechend wandelt sich das rote amorphe Selen unter einem Lösungsmittel auch zuerst in rotes monoklines und dann schließlich in metallisches um. Für die Monotropie des monoklinen Selens in Bezug auf das metallische spricht auch der Umstand, daß der Schmelzpunkt 217° des letzteren höher liegt als der der monoklinen Formen, wie es die Theorie auch verlangt[2]).

3. Tellur.

Ueber polymorphe Modifikationen des Tellurs ist bisher nichts bekannt geworden. Jedoch ist es wahrscheinlich, daß mehrere existieren. Darauf deuten die verschiedenen Eigenschaften des langsam und des schnell gekühlten Tellurs hin. Die elektrische Leitfähigkeit z. B. nimmt beim Erwärmen zunächst ab und zwar nach Mathiesen[3]) bis 70—80°, nach Exner[4]) bis 90°, in einigen Fällen sogar bis 140°.

---

[1]) R. Marc, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Selens. Hamburg 1907.

[2]) Jul. Meyer, Phasentheorie und ihre Anwendung, S. 19. Diese Sammlung 1905.

[3]) Mathiesen, Pogg. Ann. **103**, 431 [1858].

[4]) Exner, Pogg. Ann. **158**, 646 [1876].

Bei weiterem Erhitzen erfolgt dann wiederum Ansteigen der Leitfähigkeit. Dies gilt aber nur für rasch gekühltes Tellur. Hat man das Präparat einmal auf 200° erwärmt, so tritt kein Haltepunkt mehr auf. Es scheint also, daß der Zustand des kristallisierten Tellurs durch das Erhitzen etwas geändert wird.

Die Leitfähigkeit des Tellurs wird auch durch Belichtung etwas vergrößert, jedoch nicht in dem Maße, wie beim Selen. Nach Adams[1]) werden Tellurpräparate, welche längere Zeit dem Lichte nicht ausgesetzt worden waren, durch Belichtung am empfindlichsten beeinflußt.

Beljankin[2]) nimmt an, daß beim plötzlichen Abkühlen des geschmolzenen Tellurs eine neue kristallinische Modifikation auftritt. Ueber eine von Töpler[3]) beobachtete plastische Form des Tellurs läßt sich bisher nichts aussagen. Vielleicht entspricht sie der plastischen Schwefelmodifikation.

4. Jod.

An einem Jodpräparat hat E. v. Fedorow[4]) das Vorhandensein von zwei Jodmodifikationen festgestellt. Er stellte rhombische Täfelchen und dünne, monokline, zu Aggregaten verwachsene Prismen fest. V. Kurbatow[5]) untersuchte die Existenzbedingungen der beiden polymorphen Allotropen und fand, daß über 46,5° die rhombischen Tafeln durch Sublimation erhalten werden, unterhalb dieser Temperatur aber die monoklinen Dendriten. Auch aus verschiedenen Lösungsmitteln kann man die monokline Form auskristallisieren. Eingehendere Angaben über die Existenzgrenzen der beiden Formen stehen noch aus.

5. Arsen.

Im festen Zustande hat man bisher drei allotrope Formen des Arsens kennen gelernt, die höchst wahrscheinlich zueinander im Verhältnis der Polymorphie stehen.

Die stabilste Arsenmodifikation besitzt graue Farbe, ist spröde, hat metallische Eigenschaften und vermag im Gegensatz zu den beiden anderen Formen die Elektrizität zu leiten. Nach Landolt[6]) kann der Schmelzpunkt des Arsens nur unter erhöhtem Druck beobachtet

---

[1]) Adams, Pogg. Ann. **159**, 629 [1876].
[2]) Beljankin, Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. **33**, 670 [1901].
[3]) Töpler, Ann. Phys. (2) **53**, 363 [1894].
[4]) E. v. Fedorow, Bull. Acad. St. Pétersbourg (5) **22**, 287 [1906].
[5]) V. Kurbatow, Zeitschr. anorg. Chem. **56**, 230 [1906].
[6]) H. Landolt, Jahrb. Mineral. **1859**, 733.

werden. Guntz und Broniewski[1]) geben dagegen an, daß reines Arsen keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt, sondern von 500° an allmählich weich wird und durch den Zustand einer zähflüssigen Paste hindurch mit steigenden Temperaturen dünnflüssiger wird. Diese merkwürdige Beobachtung bedarf wohl sehr einer Nachprüfung.

Die unbeständigste Form des Arsens besitzt gelbe Farbe und ist am löslichsten. In 100 ccm Schwefelkohlenstoff lösen sich nach H. Erdmann und M. v. Unruh[2])

Tabelle 13.

Temperatur	Gelbes As	Temperatur	Gelbes As
+46°	11 g	−15°	2,0—2,5 g
18—20°	7,5--8,0 g	−60°	0,8—1,0 g
12°	5,5—6,0 g	−80°	—
0°	3,8—4,0 g		

Das gelbe Arsen ist sehr unbeständig und wird schon durch geringes Erwärmen, Belichtung u. s. w. in die dritte Modifikation, das schwarze Arsen, umgewandelt, die dann bei höherer Temperatur in die stabile graue übergeht. Die Umwandlungen sind nicht umkehrbar, so daß das gelbe und das schwarze Arsen in Bezug auf das graue monotrop sind.

Das gelbe Arsen besitzt ein tetraatomares Molekül. Nimmt man an, daß alle drei Modifikationen zueinander im Verhältnis der Polymorphie stehen, wie es wohl zweifellos ist, so muß auch das schwarze und das graue Arsen das Molekül As_4 besitzen[3]).

Das gelbe Arsen entsteht nach der Ostwald-Frankenheimschen Regel als labilste Form stets zuerst. So bildet sie sich als erstes Produkt bei der raschen Kondensation des Arsendampfes, in Lösungen bei der Reduktion von arseniger Säure u. s. w., um dann in die anderen Formen irreversibel überzugehen.

As gelb → As schwarz → As grau.

Das schwarze Arsen schlägt sich bei höheren Temperaturen aus dem Arsendampf als charakteristischer samtschwarzer Arsenspiegel nieder, der durch Erhitzen in die stabile graue Form verwandelt werden kann.

---

[1]) A. Guntz und Broniewski, Bull. Soc. Chim. (4) **1**, 977 [1907].
[2]) H. Erdmann und M. v. Unruh, Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 437 [1902].
[3]) Jul. Meyer, Zeitschr. Elektrochem. **9**, 147 [1903].

6. Antimon.

Die stabilste der polymorphen Antimonformen ist das metallische, grauweiße Antimon, das bei 630,6° schmilzt, bei ungefähr 1300° siedet und Leiter der Elektrizität und Wärme ist.

Die labilste Antimonmodifikation ist das von Stock[1]) dargestellte gelbe Antimon, das dem gelben Arsen entspricht. Durch plötzliche Abkühlung des Antimondampfes konnte es bisher noch nicht erhalten werden. Wohl aber entsteht es bei vorsichtiger Oxydation von Antimonwasserstoff bei tiefen Temperaturen durch Sauerstoff oder durch Chlor. Seiner Labilität entsprechend ist das gelbe Antimon in Schwefelkohlenstoff etwas löslich. Oberhalb —90° und durch Belichtung tritt Umwandlung in das schwarze Antimon ein, und zwar scheint auch hier ein monotroper Vorgang vorzuliegen. Das schwarze Antimon entspricht in seinem Verhalten völlig dem schwarzen Arsen. Wie dieses nimmt es eine Mittelstellung zwischen der labileren gelben und der stabileren grauen Modifikation ein. Da das schwarze Antimon in Bezug auf das graue, metallische Antimon das energiereichere ist, so besitzt es den größeren Dampfdruck und ist dementsprechend auch flüchtiger als dieses. Bei 100° wandelt es sich langsam, bei 400° rasch in diese stabile Form um. Man erhält es durch rasche Abkühlung von Antimondämpfen.

Eine sehr merkwürdige Antimonmodifikation hat E. Cohen[2]) untersucht, das sogen. explosive Antimon, welches unter gewissen Bedingungen bei der Elektrolyse von sauren Antimonchlorür-, -bromür- oder -jodürlösungen entsteht. Das so gewonnene Metall hat nur die Dichte 5,92, enthält stets etwas Antimonhalogenür und explodiert beim Reiben, Kratzen u. s. w. unter Ausstoßen eines weißen Rauches. Die eingehenden Untersuchungen von E. Cohen haben nun gezeigt, daß das Antimon neben der gewöhnlichen grauweißen, metallischen Modifikation, welche er als α-Antimon bezeichnet, noch in einer labilen β-Form auftreten kann. Ob dieses β-Antimon mit dem gelben oder dem schwarzen Antimon identisch ist, dafür liegen noch keine Entscheidungstatsachen vor. Von Interesse ist aber, daß sowohl α- wie β-Antimon fähig sind, bei der Elektrolyse aus ihren sauren Chlor-, Brom- oder Jodsalzlösungen gewisse Mengen der Halogenide einzuschließen und mit ihnen feste Lösungen zu bilden. Daß die Halogenide

[1]) A. Stock, Berl. Ber. **37**, 898 [1904]; **38**, 3837 [1905].

[2]) E. Cohen, Zeitschr. physik. Chem. **47**, 1 [1904]; **50**, 291 [1904]; **52**, 129 [1905].

nicht einfach mechanisch eingeschlossen, mitgerissen oder adsorbiert sind, geht daraus hervor, daß die pulverisierten Abscheidungsprodukte beim Extrahieren kein Antimonhalogenid abgeben. Während nun die festen Lösungen des α-Antimons mit den Halogeniden stabile Produkte sind, tragen die entsprechenden festen Lösungen des β-Antimons unbeständigen Charakter und lagern sich unter gewissen Umständen, durch Kratzen, Reiben, Erwärmen u. s. w. veranlaßt, unter mehr oder minder kräftigen Explosionen in die beständigen festen Lösungen des α-Antimons um. Zur explosionsartigen Umlagerung ist ein gewisser Mindestgehalt an Antimonhalogenid erforderlich. Fluorantimon hat bei der Elektrolyse bisher kein explosives Antimon geliefert. Cohen unterscheidet daher folgende Substanzen.

Tabelle 14.

Substanz	Elektrolyt	Konzentration	Halogenidgehalt	Feste Lösung
1. Reines Antimon	SbF_3, HF in H_2O	beliebig	0	α-Sb
2. Nicht explodierendes Antimon	$SbCl_3$, HCl in H_2O	0—9	1,7 % $SbCl_3$	Feste Lösung von β-Antimon mit dem entsprechenden Halogenid
	$SbCl_3$ in CH_3OH	0—44	1,8 % $SbCl_3$	
3. Explosives Antimon	$SbCl_3$, HCl in H_2O	10—86	4,5—10,5 % $SbCl_3$	
	$SbCl_3$ in CH_3OH	48—86	3,8—10,2 % $SbCl_3$	
4. Desgleichen	$SbBr_3$, HBr in H_2O	4—68	11—14 % $SbBr_3$	
5. Desgleichen	SbJ_3, HJ in H_2O	5—50	18—19 % SbJ_3	
6. 7. 8. Explodiertes Antimon	entsteht aus Nr. 3, 4 und 5 durch explosionsartige Umlagerung			Feste Lösung von α-Antimon mit dem entsprechenden Halogenid

Daß die α-Modifikation mit dem metallischen Antimon identisch, zeigte Cohen dadurch, daß er die Bildungswärme des Bromids des gewöhnlichen und des explodierten Metalles in Schwefelkohlenstoff bestimmte. Sie ergab sich in beiden Fällen zu rund 480 cal. für 1 g Antimon. Die Bromierung der β-Modifikation, also des explosiven Antimons unter Berücksichtigung des Halogenidgehaltes, ergab, daß bei der Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ rund 20 cal. für 1 g Metall frei werden.

Die Potentialdifferenz des explosiven Antimons gegen gewöhnliches Antimon betrug bei 15° rund 19 Millivolt. Da ein undefiniertes System vorliegt, so lassen sich aus dieser elektromotorischen Kraft keine weiteren Schlüsse ziehen.

Da die β-Form sich bei allen bisher angewendeten Temperaturen in die α-Modifikation umlagert, so scheint auch hier ein Fall von Monotropie vorzuliegen.

Zum Schluß sei erwähnt, daß Hérard[1]) in seinem „amorphen Antimon" eine neue allotrope Form gefunden zu haben behauptete. Wie E. Cohen und J. Olie[2]) aber gezeigt haben, liegt hier nur ein verunreinigtes Antimonpulver vor.

7. Bor.

Die allotropen Zustände des Bors sind bisher nur ungenügend erforscht. Das sogen. amorphe Bor dürfte wohl ebensowenig wie der rote amorphe Phosphor einen wahren amorphen Zustand darstellen und viel wahrscheinlicher kryptokristallinisch sein. Daß das amorphe Bor mit dem kristallisierten Bor nicht identisch ist, zeigen die verschiedenen spezifischen Gewichte und spezifischen Wärmen (s. Tabelle 1). Die spezifische Wärme des Bors ist mit der Temperatur stark veränderlich, und zwar wächst sie nach Versuchen von Moissan und Gautier[3]) noch stärker an, als Weber[4]) gefunden hatte. Sie ist nämlich zwischen 0° und 100° 0,3066, zwischen 0° und 192° 0,3407, und zwischen 0° und 235° 0,3573. Demnach würde schon bei 400° für die Atomwärme der Wert 6,4 erreicht werden.

Es ist bisher noch nicht gelungen, das kristallisierte Bor in völlig reinem Zustande darzustellen. Daher sind die bisher festgestellten Eigenschaften noch nicht ganz sicher und genau und harren einer eingehenderen Prüfung. Man nimmt an, daß das Bor in drei verschiedenen kristallisierten Zuständen vorkommen kann. In Form von metallglänzenden, dunkelrot durchscheinenden Blättchen soll es nach v. Groddeck[5]) monoklin auftreten. Diese Modifikation besitzt nach Hampe[6]) das spezifische Gewicht 2,5345 bei 17,2°. Die spezifische Wärme liegt nach Mixter und Dana[7]) bei 0,2518. Außer in diesen Blättchen kann man das Bor auch in farblosen, durchsichtigen, achtseitigen Prismen des tetragonalen Systems erhalten. Ihr spezifi-

[1]) Hérard, C. r. **107**, 420 [1888].

[2]) E. Cohen und J. Olie, Zeitschr. physik. Chem. **61**. 588 [1908].

[3]) H. Moissan und Gautier, Ann. chim. phys. (7) **7**, 568; Zeitschr. anorg. Chem. **14**, 204; **15**, 358 [1896].

[4]) H. F. Weber, Pogg. Ann. **154**, 367 [1875].

[5]) v. Groddeck, Lieb. Ann. **183**, 83.

[6]) Hampe, Lieb. Ann. **183**, 75 [1876].

[7]) Dana und Mixter, Lieb. Ann. **169**, 388.

sches Gewicht ist nach Hampe[1]) 2,615. Schließlich hat Wöhler[2]) noch Borkristalle von außerordentlicher Härte erhalten, die die dritte kristallisierte Bormodifikation bilden sollen[3]).

Ueber die Beständigkeitsgrenzen und die Umwandlungsverhältnisse der verschiedenen Bormodifikationen ist bisher nichts bekannt geworden.

8. Kohlenstoff.

Noch völlig ungeklärt sind die Beziehungen, in welchen die drei allotropen Modifikationen des Kohlenstoffes zueinander stehen. Im allgemeinen nimmt man an, daß Diamant, Graphit und Kohle polymorphe Zustände des Kohlenstoffes sind. Indessen hat schon K. Schaum[4]) darauf hingewiesen, daß auf Grund des verschiedenen chemischen Verhaltens z. B. gegen Oxydationsmittel auch eine chemische Isomerie vorliegen könne. Diese Ansicht hat, wie wir weiter unten sehen werden, doch allerlei für sich.

Um den Energiegehalt der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen kennen zu lernen, bestimmte M. Berthelot[5]) ihre Verbrennungswärmen und fand, daß 12 g Diamant 94,31 cal. liefern, 12 g Graphit 94,87 cal. und 12 g amorphe Kohle 97,65 cal.

Daraus würde hervorgehen, daß der Diamant bei gewöhnlicher Temperatur die stabilste Kohlenstoffmodifikation ist. Indessen wandelt sich bei höheren Temperaturen sowohl Diamant, wie auch amorphe Kohle in Graphit um. Die niedrigste Temperatur, bei der R. Vogel und G. Tammann[6]) die ersten Anzeichen der Umwandlung des Diamanten in Graphit beobachten konnten, war 1000°. Es müßte sich demnach unterhalb 1000° ein Umwandlungspunkt dieser beiden Modifikationen befinden. Weigert[7]) hat ihn zu 372° berechnet. Indessen ist diese Berechnung unrichtig, da die Voraussetzung für die Benutzung der angewendeten Nernstschen Formeln, nämlich die Proportionalität zwischen der absoluten Temperatur und der Differenz der spezifischen Wärmen der beiden Kohlenstoffformen, nicht zutrifft. Anderseits sind die Berthelotschen Verbrennungszahlen nicht zu-

[1]) Hampe, Lieb. Ann. **183**, 75.

[2]) Wöhler und Deville, Lieb. Ann. **141**, 268; C. r. **64**, 19.

[3]) Nach H. Biltz, Berl. Ber. **41**, 2634 [1908], liegt hier die Verbindung AlB_{12} vor. Vergl. auch H. Biltz, Berl. Ber. **43**, 267 [1900] über das „farblose, quadratische Bor".

[4]) K. Schaum, Die Arten der Isomerie, Marburg 1897, S. 55.

[5]) M. Berthelot, C. r. **108**, 1144 [1889].

[6]) R. Vogel und G. Tammann, Zeitschr. phys. Chem. **69**, 598 [1909].

[7]) Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie **3**, **II**, 48 [1909].

verlässig genug, um den Diamanten bei gewöhnlicher Temperatur als stabil bezeichnen zu können. Einen sehr interessanten Weg zur Entscheidung der Frage nach der Stabilität der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen haben R. Schenck und W. Heller[1]) eingeschlagen, indem sie die Gleichgewichtsdrucke in dem System Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Eisen, Eisenoxydul und den drei Kohlenstoffformen maßen. Es ergab sich dabei im Gegensatz zu Berthelots Resultaten, daß amorphe Zuckerkohle bis zur niedrigsten Versuchstemperatur von 400° am labilsten ist, der Graphit am stabilsten, und daß der Diamant zwischen beiden steht. A. Smits[2]) führte die Rechnungen weiter und stellte die Verhältnisse der unmeßbar kleinen Dampfdrucke für verschiedene Temperaturen fest.

Tabelle 15.

Temperatur	Verhältnis der Dampfdrucke von		
	amorphem C	Diamant	Graphit
500°	3,7	1,8	1
550°	4,1	2,4	1
600°	5,2	4,1	1
641°	5,4	4,2	1

Diese Verhältniszahlen verlaufen nicht so regelmäßig, daß man schon einen Schluß auf die Umkehrungstemperatur der Stabilität zwischen den drei Kohlenstoffformen ziehen könnte. Aus den thermochemischen Daten, wie auch aus den Schenckschen Versuchen geht wohl zweifellos hervor, daß die amorphe Kohle bei gewöhnlicher Temperatur gegen Graphit labil ist, und ebenso auch bei höherer Temperatur, da sie sich hier in Graphit umwandelt. Man betrachtet deshalb die amorphe Kohle als den unterkühlten metastabilen Zustand des gleichsam geschmolzen gewesenen Kohlenstoffes. Von diesem Gesichtspunkte aus erklären sich die wenig definierbaren und von äußeren Bedingungen so sehr abhängigen Eigenschaften dieses Stoffes, der dann als allotrope Modifikation nicht mehr in Betracht kommt.

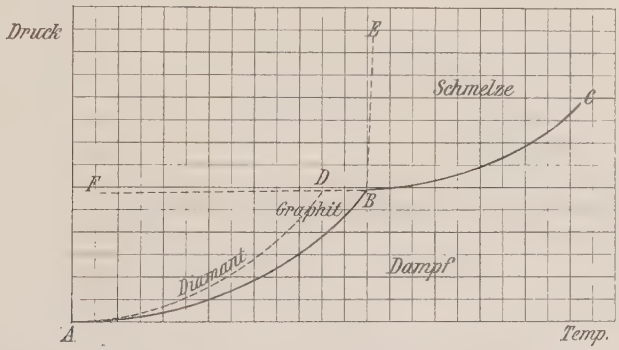
Unter der noch nicht bewiesenen Annahme, daß Graphit und Diamant wirklich polymorph sind, daß sie identischen Dampf aussenden und daß die von Smits berechneten Verhältniszahlen der Tensionen

[1]) R. Schenck und W. Heller, Berl. Ber. **38**, 2139 [1905].
[2]) A. Smits, Berl. Ber. **38**, 4027 [1905].

auch wirklichen Gleichgewichten entsprechen, kann man sich folgendes Zustandsdiagramm konstruieren.

Es ist B C die Dampfdruckkurve des geschmolzenen Kohlenstoffes und A B die des Graphits. Der Schmelzpunkt des Graphits B ist noch nicht bekannt, liegt aber sicher über 3000°. A D ist die Dampfdruckkurve des Diamanten und D sein Schmelzpunkt, der also niedriger liegen muß als der des Graphits. Die Linie B E gibt an, wie sich der Schmelzpunkt des Graphits mit dem Drucke ändert. Der Schnittpunkt A der beiden Tensionskurven liegt sicher unterhalb 1000°. Man hat wohl auch vermutet [1]), daß er nicht weit vom absoluten Nullpunkte

Fig. 5.



entfernt sei, so daß das Diamant-Graphitsystem einen pseudomonotropen Eindruck machen müßte, was wegen der bisher beobachteten Nichtumkehrbarkeit der Umwandlung Diamant → Graphit ja auch zutrifft.

Unterkühlt man den geschmolzenen Kohlenstoff bis unter B und D, so wird seine Zähigkeit immer größer, und wir erhalten schließlich bei F die amorphe Kohle in ihren verschiedenen Varietäten.

G. Tammann [2]) hat für das System Diamant-Graphit ein anderes Zustandsdiagramm entworfen. Er geht von dem Gedanken aus, daß Diamant gegen Graphit als stabilere Phase eine größere Dichte hat. Daher zählt er den Diamanten zu denjenigen Kristallen, welche nur bei hohen Drucken beständig sind und bei gewöhnlichem Druck mit der Phase geringerer Dichte ein Pseudogleichgewicht bilden.

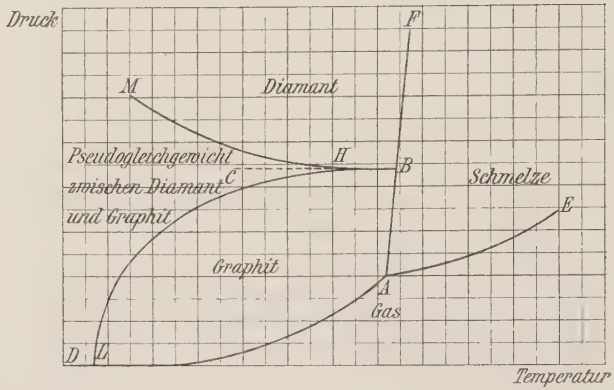
Wir haben wiederum die Dampfdruckkurven des Graphits D A und der Kohlenstoffschmelze A E. Längs A B ändert sich der Schmelz-

[1]) Vergl. z. B. Jul. Meyer, Phasentheorie 1905, S. 20.

[2]) G. Tammann, Kristall. und Schmelzen, S. 114; Zeitschr. physik. Chem. **69**, 569 [1909].

punkt des Graphits mit steigendem Drucke, bis in B ein Tripelpunkt auftritt, in welchem Graphit und Schmelze mit dem nur bei höheren Drucken stabilen Diamanten im Gleichgewichte stehen. Die Umwandlungskurve BC würde sich nach der Tammannschen Annahme nur teilweise verfolgen lassen, da man jenseits H in das Gebiet der Pseudogleichgewichte zwischen Diamant und Graphit geraten würde. Die Umwandlung von Graphit in Diamant läßt sich dann nur auf der Kurve MHB, die von Diamant in Graphit nur auf LHB verfolgen.

Fig. 6.



Nach Fig. 6 kann die Umwandlung Graphit-Diamant (ohne Lösungsmittel) nur durch Drucksteigerung erreicht werden. Ob dem Erreichen der wahrscheinlich nicht unbeträchtlichen Drucke nicht die Versuchsschwierigkeiten ein Halt gebieten, ist noch unentschieden. Moissan[1]) glaubte, diesen Druck mit Hilfe der Ausdehnung des Eisens beim Erstarren erhalten zu haben und führte die von ihm beobachtete Diamantbildung beim schnellen Erstarren des Systems Kohlenstoff-(Graphit-)Eisenschmelze darauf zurück. Indessen ist diese Annahme haltlos, da sich das Eisen ebenso wie Silber beim Erstarren zusammenzieht. Vielmehr ist das Auftreten des labilen Diamanten beim Erstarren der Kohlenstoff-Eisenschmelze dadurch zu erklären, daß nach der Ostwald-Frankenheimschen Stufenregel zuerst stets das labilste System zu Tage tritt.

Es lassen sich also bisher weder das Tammannsche, noch das Roozeboomsche Zustandsdiagramm beweisen. Daher sei noch an den Schaumschen Gedanken erinnert, daß Diamant und Graphit wohl auch chemisch-isomer sein könnten. Wir haben schon mehrere Fälle

[1]) H. Moissan, Der elektrische Ofen, 1897.

solcher dynamischer Allotropien kennen gelernt; es sei an Schwefel und an Phosphor erinnert. Der farblose Phosphor isomerisiert sich zu der intensiv gefärbten roten Hittorfschen Modifikation. Der hellgelbe rhombische bezw. monokline Schwefel verwandelt sich in die braunrote, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Form. Der Diamant ist vielleicht dem farblosen Phosphor und dem hellgelben, bei tiefen Temperaturen sogar fast weißen Schwefel an die Seite zu stellen, während der Graphit dem Hittorfschen Phosphor und dem unlöslichen Schwefel entsprechen würde.

Löst man nach dieser Anschauung Kohlenstoff in einem Lösungsmittel auf, in flüssigem Eisen, flüssigem Silber, in Silikatschmelzen u. s. w., so bildet sich schließlich ein Gleichgewicht zwischen gelöstem Graphit und gelöstem Diamanten aus, das sich mit der Temperatur wahrscheinlich ändert, und zwar mit steigender Temperatur zu Gunsten des Diamanten. Bringt man dann derartige Lösungen sehr rasch zur Kristallisation, so muß man ein Gemisch von Graphit und Diamant erhalten, wie es Moissan im schnell gekühlten Eisen und Silber, Friedländer[1]) und v. Haßlinger[2]) in basischen Silikaten gefunden haben. Bei langsamer Abkühlung findet das Gleichgewicht Diamant $\rightleftarrows$ Graphit Zeit genug, um sich so weit nach der Graphitseite zu verschieben, daß die Diamantenkonzentration unmerklich klein wird. Dementsprechend hat Moissan in langsam gekühltem Eisen auch keine Diamanten auffinden können. Ob Diamant und Graphit miteinander feste Lösungen bilden können, kann man natürlich nicht vorhersagen. Vielleicht stellt der Karbonado einen derartigen Mischkristall vor. Die Umwandlung des Diamanten in Graphit würde ferner der Bildung des roten Phosphors aus dem farblosen an die Seite zu stellen sein.

Von dem Standpunkte einer dynamischen Allotropie aus betrachtet, würde sich das Zustandsdiagramm des Diamant-Graphitsystems vielleicht durch das Schwefeldiagramm Fig. 2 wiedergeben lassen. Indessen fehlen vorläufig noch fast sämtliche experimentellen Daten, um hier weitere eingehende Betrachtungen zu rechtfertigen.

9. Silizium.

Dieses Element tritt zum mindesten in zwei allotropen Modifikationen auf. Das sogen. amorphe Silizium[3]), das sich wohl bei eingehender Untersuchung als kryptokristallinisch herausstellen dürfte, ist

[1]) S. Friedländer, Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleißes, 1898.
[2]) R. v. Haßlinger, Wiener Sitzungsber. **111**, 621 (1902); **112**, 507 [1903].
[3]) E. Wilke-Dörfurt, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 671.

die labilere Form. Denn es ist leichter schmelzbar und leichter flüchtig als das kristallisierte Silizium und entwickelt auch bei der Oxydation unter Wasser zu Siliziumdioxyd mehr Wärme, 184,5 cal. gegen 179,6 cal. der kristallisierten Form. In geschmolzenen Metallen löst das amorphe Silizium sich ziemlich leicht und läßt sich aus einigen als kristallisiertes Silizium wieder erhalten. Aus geschmolzenem Silber erhält man so gute Kristalle vom spezifischen Gewichte 2,42 [1]), die vielleicht dem Diamanten entsprechen, während das gewöhnliche kristallisierte Silizium vom spezifischen Gewichte 2,49 in seinem Verhalten mehr mit dem Graphit Aehnlichkeit hat. Ebenso wie Graphit vermag auch das gewöhnliche kristallisierte Silizium die Elektrizität zu leiten. Bemerkenswert ist, daß diese Siliziumform nach Richards [2]) die kleinste Kompressibilität von sämtlichen Elementen hat, nämlich nur $0{,}16 \cdot 10^{-6}$ pro Megabar. Von dem kristallisierten Silizium mit dem spezifischen Gewichte 2,42 unterscheidet sich diese Form durch ihre Löslichkeit in Flußsäure.

Die bekannte große Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des Siliziums sei nur erwähnt.

Auch steht eine Nachprüfung und Erweiterung der bisherigen Beobachtungsergebnisse noch aus.

10. Zinn.

Die Polymorphie des Zinns ist von praktischer Bedeutung, weil das Auftreten der einen Form, des grauen Zinns, als Zinnpest schon häufig die Zerstörung von Zinngegenständen zur Folge gehabt hat. Wir kennen beim Zinn bisher mit Sicherheit drei polymorphe Zustände, die durch folgendes Symbol miteinander verknüpft sind.

$$\text{Graues Zinn} \overset{18{,}9^0}{\rightleftharpoons} \text{weißes Zinn} \overset{161^0}{\rightleftharpoons} \text{rhombisches Zinn.}$$

Die Beständigkeitsgebiete der verschiedenen Zinnformen ersieht man aus Fig. 7, in welcher A der Uebergangspunkt des grauen Zinns in das weiße tetragonale, B der Umwandlungspunkt dieser Form in die rhombische Form und C bei 232° der Schmelzpunkt dieser letzteren Modifikation ist. Die Schmelzpunkte der beiden anderen Zinnformen hat man bisher noch nicht bestimmen können. Die Kenntnisse über die allotropen Umwandlungen des Zinns verdanken wir in erster Linie

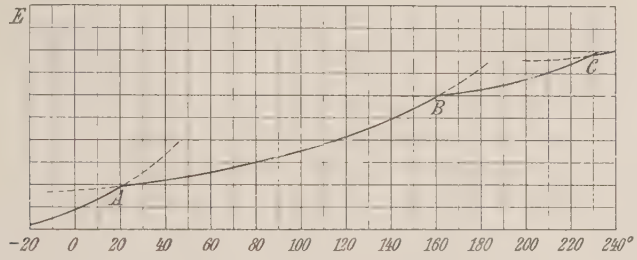
---

[1]) H. Moissan und Siemens, Berl. Ber. **37**, 2540 [1909]; C. r. **138**, 1299 [1909].

[2]) Th. W. Richards, Zeitschr. Elektrochem. **13**, 519 [1907].

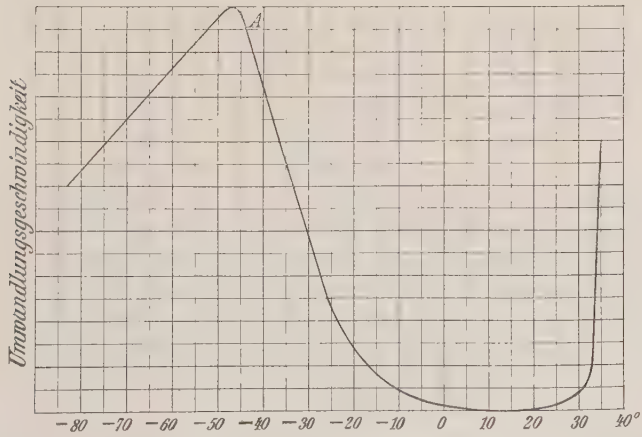
E. Cohen[1]), der auch bei verschiedenen anderen Allotropien Klarheit geschaffen hat. Die beiden Umwandlungen des tetragonalen Zinns bei 18,9° und bei 161° sind enantiotrop. Dabei können aber Ueberschreitungen der Umwandlungstemperaturen sehr leicht vorkommen, was durch die gestrichelten Kurven der Fig. 7 ausgedrückt ist.

Fig. 7.



Die Umwandlung Sn grau ⇄ Sn weiß wurde sowohl dilatometrisch wie auch elektromotorisch verfolgt. Nachdem E. Cohen als angenäherte Umwandlungstemperatur 20° angegeben hatte, fanden Julius Meyer

Fig. 8.



und P. Engler[2]) elektromotorisch 18,9°. Jüngst hat Cohen auf Grund einer Untersuchung an mehreren Kilogramm Material die Temperatur zu angenähert 18° bestimmt. Je weiter man sich vom Umwandlungspunkt entfernt, desto größer wird die Tendenz, z. B. die E.M.K. der

[1]) E. Cohen, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 601 [1899]; **33**, 57; **35**, 588 [1900]; **36**, 523 [1901]; **48**, 243 [1904]; **50**, 225 [1905]; **63**, 625 [1908].

[2]) Jul. Meyer, Verhandl. Gesellsch. D. Naturf. u. Aerzte **1905**, III, 94.

labilen Phase, sich umzulagern. Dieses Anwachsen des Umwandlungsbestrebens zeigt eine interessante Wirkung auf die Geschwindigkeit der Umwandlung, wie aus Fig. 8 hervorgeht. In Punkt A liegt das charakteristische Umwandlungsoptimum bei fallenden Temperaturen, das aus der entgegengesetzten Wirkung der Verlangsamung der Umwandlungsgeschwindigkeit und der Erhöhung der Tendenz hervorgeht.

Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des tetragonalen Zinns von der Temperatur bestimmte U. Behn[1]). Er fand folgende Werte: bei + 18° 0,0535, bei 0° 0,0528, bei — 79° 0,502 und bei — 186° 0,0471. Die spezifische Wärme des grauen Zinns ist nur ungenügend und die des rhombischen noch gar nicht ermittelt.

Eine neue Form der Zinnpest will kürzlich v. Haßlinger[2]) aufgefunden haben. Näheres ist noch nicht bekannt. Zum Schluß sei noch auf die merkwürdige, von Cohen[3]) entdeckte „Forcierkrankheit" des Zinns hingewiesen, die sich darin äußert, daß Zinn, welches mechanisch sehr beansprucht und dadurch in Zwangszustände gebracht worden ist, bei der allmählichen Auslösung dieser Zwangszustände zerstörenden Veränderungen unterliegt.

11. Blei.

Blei kristallisiert gewöhnlich regulär. Jedoch soll es nach O. Lehmann[4]) unter gewissen Umständen bei der Elektrolyse auch monoklin auftreten. Nähere Angaben fehlen noch.

12. Nickel.

Erfahrungen an elektrischen Oefen mit Nickeldraht als Heizmaterial zeigten, daß das Nickel bei höherer Temperatur brüchig wird. E. Cohen[5]) führt diese Erscheinung auf das Auftreten einer allotropen Modifikation zurück. Nach W. Müller[6]) muß der Umwandlungspunkt unterhalb 500° liegen. Wie G. Tammann[7]) bei seinen systematischen Untersuchungen über die Legierungen gefunden hat, vermag das Nickel in zwei enantiotropen Formen aufzutreten, die sich bei 330° ineinander umwandeln, so daß dann ein Gleichgewicht α-Ni $\overset{330^0}{\rightleftarrows}$ β-Ni vorliegt.

[1]) U. Behn, Ann. Phys. (4) **1**, 257 [1900].

[2]) v. Haßlinger, Sitzungsber. Wiener Akad. naturw.-math. Klasse **117**, IIb, Juni 1908.

[3]) E. Cohen, Zeitschr. physik. Chem. **68**, 214 [1909].

[4]) O. Lehmann, Zeitschr. Kristallogr. **17**, 274 [1889].

[5]) E. Cohen, Zeitschr. Elektrochem. **16**, 686 [1909].

[6]) W. Müller, Zeitschr. Elektrochem. **16**, 687 [1909].

[7]) G. Tammann und W. Gürtler, Zeitschr. anorg. Chem. **45**, 205 [1905].

13. Kobalt.

Nach W. Gürtler und G. Tammann[1]) tritt auch das Kobalt in zwei allotropen Formen auf, die dem α- und β-Nickel entsprechen. Die β-Modifikationen sind miteinander isomorph, nicht aber mit γ-Ferrit. Der Umwandlungspunkt des Gleichgewichtes α-Co ⇄ β-Co liegt bei 1143°.

14. Eisen.

Durch Untersuchung der thermischen Erscheinungen beim Erhitzen und beim Abkühlen stellte Osmond[2]) fest, daß das Eisen in drei Modifikationen auftritt, die sich bei 770° und bei 890° reversibel ineinander umwandeln. Bis 770° ist das α-Ferrit die stabilste Modifikation, hierauf folgt bis 880° das β-Ferrit, bis schließlich das γ-Ferrit bei 1600° schmilzt. Von Wichtigkeit ist, daß die Lösungsfähigkeit der verschiedenen Eisenmodifikationen mit der Temperatur sinkt. Während γ-Ferrit noch erhebliche Mengen Kohlenstoff zu lösen vermag und dann als Martensit auftritt, vermögen β- und α-Ferrit keinen Kohlenstoff mehr in sich aufzunehmen[3]). Inwieweit diese drei Eisenmodifikationen mit dem regulären Eisen der Meteorite und des Stabeisens in Beziehung stehen[4]), oder mit dem hexagonal-rhomboedrischen[5]) oder rhombischen oder tetragonalen[6]) im Spiegeleisen, das steht noch dahin.

Schluß.

Bei einer Anzahl von chemischen Elementen hatte man auf Grund unzureichenden Beobachtungsmaterials das Auftreten allotroper Formen angenommen. Es zeigen aber Silber und Gold nach den Untersuchungen von E. Cohen[7]) keine Allotropie. Sehr interessante Allotropiefälle schienen bisher in den explosiven Platinmetallen vorzuliegen. Wie aber wiederum E. Cohen[8]) wahrscheinlich gemacht hat, ist die Explosion

---

[1]) W. Gürtler und G. Tammann, Zeitschr. anorg. Chem. **45**, 205 [1905].

[2]) Osmond, Transformations du Fer et du Carbone, Paris 1888.

[3]) Vergl. z. B. Jul. Meyer, Phasentheorie, Stuttgart 1905, 39.

[4]) Haidinger, Pogg. Ann. **72**, 580 [1847]; v. Fuchs, Gesammelte Schriften, München **1856**, 255.

[5]) v. Fuchs, loc. cit.

[6]) Rammelsberg, Kryst.-phys. Chem. **1881**, **1**, 193.

[7]) E. Cohen, Zeitschr. Elektrochem. **12**, 589 [1906].

[8]) E. Cohen und Th. Strengers, Zeitschr. physik. Chem. **61**, 698 [1908].

nicht etwa eine Begleiterscheinung einer Umwandlung von allotropen Formen, sondern sie ist darauf zurückzuführen, daß diese Platinmetalle Wasserstoff und Sauerstoff adsorbiert haben, die sich dann unter Explosion zu Wasser vereinigen. Beim Ruthenium liegt aber möglicherweise doch Allotropie vor.

Es sei schließlich noch erwähnt, daß Angaben über Auftreten von Allotropie beim Zink [1]), beim Iridium [2]) und beim Palladium [3]) vorhanden sind. Ein sicherer Nachweis fehlt aber zur Zeit noch.

---

[1]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., **2**, 640 [1856]. — Laurent, Ann. chim. phys. **60**, 333 [1835]. — G. Rose, Pogg. Ann. **107**, 448 [1859].

[2]) Breithaupt, Schweigg. Journ. **69**, 1 [1833]. — G. Rose, Pogg. Ann. **29**, 452 [1833]; **54**, 537 [1841].

[3]) G. Rose, Pogg. Ann. **55**, 329 [1842]. — Leonhard, Handbuch der Oryktognosie, 2. Aufl., 703 [1826].

Lavoisier und seine Vorläufer.

Eine historisch-kritische Studie*).

Von

Max Speter, Berlin.

I. Einleitung.

„La chimie est une science française; elle fut constitué par Lavoisier d'immortelle mémoire." Mit diesen hochtönenden Worten leitete Adolf Wurtz seine „Histoire des doctrines chimiques" in dem 1868 von ihm herausgegebenen „Dictionnaire de Chimie" ein. Veranlaßt durch eine (gelegentlich einer anderen historischen Feststellung gemachte) kurze Bemerkung R. Fittigs[1]) suchte Wurtz den Sinn dieser Worte in einer Erklärung[2]) wesentlich herabzumildern: „Der angegriffene Satz hat zu einem Mißverständnisse Veranlassung gegeben, das aufhören muß. Indem ich Lavoisier als den wahren Urheber der wissenschaftlichen Chemie ansehe, habe ich ausdrücken wollen, daß diese Wissenschaft französischen Ursprungs, daß sie in Frankreich geboren ist. . . . Ich erlaube mir noch hinzuzufügen, daß die obige Erklärung jenes Satzes: ‚Die Chemie ist eine französische Wissenschaft' nicht nur aus dem folgenden Satz: ‚Sie wurde von Lavoisier begründet, dessen Andenken unsterblich ist,' sondern auch aus dem ganzen Ton und Inhalt meiner Darlegung klar hervorgeht"[3]). Im Sinne dieser Erklärung ließ Oppenheim in seiner deutschen Uebertragung der Wurtzschen Schrift die Eingangsphrase: „Die Chemie ist eine französische Wissenschaft" als unpassend fort und gab den Satz einfach wieder mit den Worten: „Die Chemie, als Wissenschaft, ist durch die unsterblichen Arbeiten Lavoisiers begründet worden"[4]).

Jakob Volhard[5]) machte zwei Jahre nach Erscheinen der Wurtzschen Abhandlung die Frage: „Ist man berechtigt, Lavoisier als den Begründer der Chemie zu betrachten?" zum Gegenstand einer

*) Von der philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin genehmigte Inaugural-Dissertation.

kritisch-sachlichen Betrachtung. Ausgehend von einem Vergleiche Lavoisiers mit Karl Wilhelm Scheele, dem erfahrensten und gewandtesten Chemiker jenes Zeitalters, kommt er zur Schlußfolgerung, daß Lavoisier, der nirgends einen neuen chemischen Gedanken geäußert, der keine neue chemische Methode eingeführt[6]), der auf chemischem Gebiete geradezu ein Dilettant gewesen, mit seiner Theorie nichts weniger als eine neue Aera der chemischen Wissenschaft eingeleitet habe. Seine Lehren bedeuteten nicht einmal einen Sprung aus der alten Chemie in die Chemie der Neuzeit, sondern seien nach Prinzip und Material eine Frucht der phlogistischen Theorie; „die reife Frucht, die sich aus der Blüte des Stahlschen Geistes entwickelt habe“ [7]), sei sie als Glied einer Kette mit den vorhergehenden und nachfolgenden Lehren unlöslich verknüpft und stelle somit nur ein Stadium einer sich allmählich und stetig vollziehenden Entwicklung dar.

Wenn Volhard offenbar zu rigoros vorgegangen ist, wenn er bestrebt war, die allzustarke Verherrlichung Lavoisiers durch die französischen Chemiker aufs richtige Maß zurückzuführen, so sind seine von echtem historischen Geiste getragenen Untersuchungen über die wahre Bedeutung Lavoisiers in mehrfacher Hinsicht von hohem Werte. Volhard zeigt uns an der Hand historisch feststehender Tatsachen in scharfsinniger Weise, wie Lavoisier aus den 1771 und 1772 veröffentlichten Versuchen Joseph Priestleys Ideen faßt und Schlußfolgerungen zieht, die er dann in einer am 1. November 1772 zwecks Wahrung der Priorität bei der Akademie der Wissenschaften deponierten Note als von ihm tatsächlich gemachte Beobachtungen, als seine eigenen Entdeckungen hinstellt, in der Ueberzeugung, daß es ihm ein leichtes sein wird, die experimentellen Belege für diese angeblich von ihm gemachten Beobachtungen bald zu erbringen. Es läßt sich aber ohne viel Schwierigkeit nachweisen, daß die aus seinen nun tatsächlich eigenen Versuchen gezogenen Schlußfolgerungen nicht aus diesen, sondern aus den erwähnten Versuchen Priestleys abgeleitet sein können, wenn er auch gelegentlich (in einer Fußnote) ausdrücklich bemerkt, daß er bei Anstellung dieser seiner Versuche von den Arbeiten Priestleys keine Kenntnis gehabt habe. In weiterem Verfolg der schon von Hermann Kopp festgelegten Tatsache, daß Lavoisier in seiner Abhandlung über die Natur des Elementes, welches sich bei der Kalzination mit den Metallen verbindet, Priestleys mit keinem Worte Erwähnung tut, der ihm doch erwiesenermaßen persönlich vorher Mitteilungen darüber gemacht hat, wie man aus Quecksilberoxyd und aus Mennige

eine Luftart erhalten könne, in welcher Kerzen viel besser brennen als in gewöhnlicher Luft, weist Volhard auf mehrere, ebenso schon von Kopp aufgezeichnete markante Fälle hin, wo Lavoisier mit dem „rechtmäßigen Ruhm des scharfsinnigsten und genialsten Interpreten der Versuche anderer“ [8]) auch noch „den Kranz des erfindungsreichen Entdeckers verbinden“ [9]) wollte, den er aber nicht erlangen konnte, ohne „den Verdiensten seiner Vorgänger nahe zu treten“ [10]). Er führt aus, daß Lavoisier in seiner Abhandlung über die Analyse des Gipses aus dem Jahre 1768, unter den unbedeutenden Arbeiten anderer Chemiker die Untersuchungen Marggrafs hierüber unerwähnt lasse [11]), obwohl diese ebenso wie dessen übrige Werke damals allgemein zu den bekanntesten zählten; daß er in der historischen Einleitung zu seinen „Opuscules physiques et chimiques“ wohl die Kenntnisse der verschiedenen Forscher über die Luftarten von van Helmont bis auf Lavoisier ausführlich schildere, daß er aber die Arbeiten eines Black und Cavendish über die fixe Luft und die Kaustizität unvollständig und ablehnend erwähne, die Einwände gegen diese jedoch aufs ausführlichste bespreche, so daß seine eigenen, mit Blacks und Cavendishs Untersuchungen sich deckenden Resultate als neue Entdeckungen sich darbieten; daß Lavoisier in ähnlicher Weise bei der Beschreibung seiner Versuche über die Zusammensetzung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff, die ihm bekannt gewordenen Ergebnisse der Arbeiten Cavendishs, über die Bildung von Wasser aus brennbarer und dephlogistisierter Luft, einfach ignoriert habe. Nach diesen Feststellungen muß Volhard vermuten, daß Lavoisier sich des Mangels an Fähigkeit, chemische Tatsachen selbständig zu entdecken, bewußt gewesen sein müsse; „es pflegt nicht das Gefühl von Reichtum und Ueberfluß zu sein, welches zu Eingriffen in fremdes Eigentum Veranlassung gibt“ [12]). Wie glänzend auch das Genie Lavoisiers [13]) sich auf rein gedanklichem und physikalischem Gebiete bewährt: ohne die chemische Grundlage der Oxydationstheorie, die Kenntnis der Eigenschaften des Sauerstoffs, wären Lavoisiers Vorstellungen über die Natur der Verbrennung nie bis zum letzten Ende durchgeführt worden, nie durchgedrungen und ebenso spurlos in Vergessenheit geraten, wie die eines Rey, Hooke und Mayow.

Die Gesetzmäßigkeit in den Fortschritten der Wissenschaft hat ihre Analogie in dem Gesamtverlauf der Naturerscheinungen. Natura non facit saltum! Die Entwicklung der menschlichen Wissenschaften vollzieht sich ebensowenig sprunghaft; sie erfolgt allmählich und stetig. Erfahrungen, die sich im Verlaufe von Jahrzehnten und Jahr-

hunderten anhäufen, drängen förmlich zur Auffindung eines gemeinschaftlichen Gesichtspunktes. Newton und Leibniz fühlten sich zu gleicher Zeit und unabhängig voneinander dazu getrieben, die notwendig gewordene Methode der Differential- und Integralrechnung zur Anwendung zu bringen, wo für die Mechanik und Mathematik die endlichen Formeln sich erschöpft hatten und für die Philosophie eine unendliche Entfaltung der Zeit und des Raumes erforderlich wurde.

Lothar Meyer und Dimitri Mendelejeff gaben ebenso beide, gleichzeitig und unabhängig voneinander, der Summe der bis dahin gemachten Erfahrungen und Vorstellungen über die gemeinschaftlichen Beziehungen zwischen den chemischen Grundstoffen in dem „Periodischen System der Elemente" einen prägnanten Ausdruck. Die Zeit war reif dazu! Eine derartig zusammenfassende Vorstellung war notwendig geworden.

In diesem Sinne war es auch ebenso Lavoisiers Zeitalter „nahezu unmöglich, die pneumatische Theorie . . . nicht aufzufinden, sei es durch ihn oder durch einen anderen Mann von erleuchtetem Geiste"[14]). Als ein solcher „anderer Mann von erleuchtetem Geiste" wird z. B. Pierre Bayen, Lavoisier an die Seite zu stellen sein (vergl. später S. 156), wenn er auch bei weitem nicht so rasch seine Gedanken zur Entwicklung und seine Ansichten zur Geltung bringen konnte.

Es ist nun anderseits in der Geschichte der Wissenschaften kein so seltener Fall, daß derartige Gedanken, Hypothesen, Theorien u. s. w., die die beobachteten Tatsachen und die daraus gewonnenen Vorstellungen zum Ausdrucke brachten und zusammenfaßten, schon in früheren Zeitläuften von hervorragenden Männern ausgesprochen wurden, daß sie aber unverstanden, von der Mitwelt völlig unbeachtet blieben, um erst später, durch andere Forscher meist von neuem entwickelt, zur Anerkennung gebracht zu werden. Es hängt dies eben damit zusammen, daß die Summe der Kenntnisse jenes Zeitalters nicht so weit gediehen war, um eine solche, später als notwendiges Glied zu dem letzten in der schon bestehenden Kette aufgefundene Idee zu einer zusammenfassenden Erklärung nötig zu haben. Die Zeit war für diese Gedanken eben noch nicht reif. Es läßt sich stets wieder bei Beobachtung des entwicklungsgeschichtlichen Werdens der Wissenschaften feststellen, daß solche Lehren, wenn sie sich nachher als noch so richtig erweisen, niemals vermocht haben, die Entwicklung der betreffenden Disziplin um einen bedeutsamen Schritt vorwärts zu bringen. Der große französische Naturphilosoph Jean

Lamarck hatte z. B. schon 1809, im Geburtsjahre Charles Darwins, die geheimnisvolle Frage des Schöpfungsproblems ganz im gleichen Sinne wie dieser zu beantworten gesucht; sein gedankenreiches Hauptwerk, die „Philosophie Zoologique", war jedoch seiner Zeit viel zu weit voraus und entbehrte jener reichen Fülle von erfahrungsmäßigen, erst später gesammelten Beweisgründen, auf welche Darwin, fünfzig Jahre danach, mit größtem Erfolge sich stützen konnte. John Mayow ist ein geradezu klassisches Beispiel aus dem vorphlogistischen Zeitalter. Hundert Jahre vor Lavoisier hatte er in einer der ganzen gelehrten Welt verständlichen Sprache seine Ansichten über die Natur des Verbrennungs- und Atmungsprozesses dargelegt, die er durch experimentelle Beweise erhärtete und die überaus klar und folgerichtig diese Erscheinungen zu erklären vermochten. Dessenungeachtet gerieten sie, ohne je zur Geltung gelangt zu sein, rasch in Vergessenheit, bis man sie nach Lavoisier aus dem Staube der Bibliotheken wieder ausgrub. „Es ist", wie Oersted so treffend zum Ausdrucke bringt, „eine ewige und herrliche Wahrheit, daß das Genie in den heiligen Stunden der Begeisterung weit über den engen Gesichtskreis des Zeitalters hinausblicken kann; aber es ist ebenso gewiß, daß je höher es über seinen Zeitgenossen steht, es sie desto schwerer zu sich hinaufziehen kann"[15]).

Nicht menschliche Mißgunst allein, vielmehr die Gesetzmäßigkeit in dem entwicklungsgeschichtlichen Werden ist es also, was solche ihrer Zeit weit vorauseilende Lehren und ihre Urheber nicht zur Anerkennung gelangen läßt.

Erst der Nachwelt mit ihrem weiteren Sehwinkel ist es größtenteils in gerechter Pflichterfüllung vorbehalten, das Andenken solcher Männer zu würdigen und ihren Lehren, wenn auch verspätet, Anerkennung zu zollen. Neben dem Sinne für die historische Gerechtigkeit tritt hier auch jene so menschliche Schwäche, die Eifersucht, in Erscheinung. Beim Bekanntwerden einer Erfindung, Entdeckung, Theorie u. dergl., erhebt sich zunächst meist Widerspruch gegen die Richtigkeit der Angaben. Sind die geäußerten Zweifel unbegründet, so wird bald der Nachweis zu erbringen versucht, daß die als neu bekannt gewordenen Tatsachen oder Ideen schon früher, bei älteren Autoren, aufzufinden seien. Für die historische Forschung bedeutet dieser Vorgang häufig einen Gewinn. Auf solche Weise wurden z. B. die interessanten Ansichten eines Jean Rey und eines John Mayow in Beziehung zu den Lehren Lavoisiers gebracht und dadurch der Vergessenheit entrissen.

Vom entwicklungsgeschichtlichen Standpunkte aus ist es selbstverständlich, daß auch der zweite und größte Reformator der Chemie, Antoine Laurent Lavoisier, neben seinen Vorgängern, den Phlogistikern, auch seine Vorläufer hat. Wohl sind einzelne derselben schon häufig zum Vorwurfe historischer Betrachtungen gemacht worden, doch findet sich die wichtige Frage, ob und inwiefern solche Lehren Lavoisier beeinflußt haben mögen, in übersichtlicher Darstellung kaum zuverlässig und ausreichend beantwortet, ebensowenig wie eine kritische Gegenüberstellung dieser Vorläufer vorliegt. Zudem ist die Verfolgung des Schicksals solcher Lehren, wie bei Mayow, zuweilen äußerst lückenhaft.

Es erweist sich darum als eine ebenso notwendige wie auch interessante Aufgabe, diese in der historischen Chemie fühlbare Lücke auszufüllen, in der Weise, daß nach einer kritischen Betrachtung der Phlogistontheorie und ihres Sturzes durch die stufenweise sich entwickelnden Lehren Lavoisiers, die namhaftesten Vorläufer desselben: Pierre Bayen, Michailo Wassiliewitsch Lomonossow aus dem phlogistischen, John Mayow und Jean Rey aus dem vorphlogistischen Zeitalter, einer eingehenderen Betrachtung unterzogen werden.

II. Die Phlogistontheorie und ihr Sturz durch Lavoisier.

1. Die Phlogistontheorie.

Johann Joachim Becher[16]) hatte in seiner Physica subterranea[17]) gelehrt, daß alle unterirdischen (unorganischen) Stoffe erdiger Natur seien, und aus drei Grunderden beständen: der Terra prima, fusilis seu lapidea (verglasbare Grunderde), der Terra secunda, pinguis (brennbare Grunderde) und der Terra tertia, fluida (merkurialische Grunderde). In allen Metallen seien jene drei Grunderden vorhanden, nur in verschiedenen Verhältnissen miteinander vereinigt. Alle mineralischen Salze würden aus genauer Mischung der mineralischen Erden mit Wasser erzeugt; auf diese Weise entstehe besonders eine gewisse Ursäure (Acidum primigenium), woraus weiter alle übrigen Säuren in der Natur gebildet würden. Bechers verglasbare, brennbare und merkurialische Grunderde als Prinzipien der Schmelzbar-

keit, Brennbarkeit und Flüchtigkeit, stehen im engen Zusammenhange mit dem Salz, Schwefel und Quecksilber der Alchimisten. Unter allen diesen Begriffen und Vorstellungen ist seine Annahme der brennbaren Erde in den Metallen und in den anderen entzündlichen Körpern am allgemeinsten und fruchtbarsten gewesen. Sie hat sich auch am längsten erhalten [18]).

Georg Ernst Stahl [19]), dem wir die Kenntnis der besten Schriften Bechers verdanken, hat zweifellos die ersten Ideen zu seiner Phlogistontheorie aus jenen Werken geschöpft. Die „Physica subterranea", die er 1702 neu herausgab, nennt er bald ein „Opus sine pari", bald bezeichnet er es als „Primum hactenum et princeps". In seinem als Anhang hierzu verfaßten „Specimen Becherianum, fundamenta, documenta et experimenta sistens" entwickelt und vertieft er die Becherschen Ansichten. Des öfteren betont er dabei: „Becheriana sunt, quae profero". Darin geht er in seiner Bescheidenheit jedoch zu weit. Aufstellung und konsequenter Ausbau jenes berühmten Systems wurde sicherlich nur von ihm allein ins Werk gesetzt. Hatte ihm Becher den ersten Keim des Phlogistonprinzips geliefert, so hat Stahl dieses durch seine geniale Verwertung und Befruchtung in hohem Maße zu dem seinigen gemacht.

Stahls „Principium inflammabile seu Phlogiston", die Terra pinguis Bechers, war brennbar. Alle brennbaren Körper müßten dieses Phlogiston mehr oder weniger enthalten. Solange in einem brennbaren Stoffe noch Phlogiston vorhanden sei, brenne er. Beim Verbrennen entweiche das brennbare Prinzip und ein nicht mehr brennbarer Körper bleibe zurück. Wie die brennbaren Körper als aus Phlogiston und unverbrennbarer Basis bestehend anzusehen seien, so müßten auch die Metalle als eine Vereinigung von Phlogiston mit den durch Erhitzen resultierenden Metallkalken (unseren Metalloxyden) betrachtet werden. Nur durch Zufuhr des fehlenden Phlogistons könnten die beim Erhitzen an sich unveränderlichen Metallkalke wieder in Metall übergeführt werden. Die Erfahrung bestätige die Richtigkeit dieser Ansicht. Durch Erhitzen der Metallkalke mit der phlogistonreichen Kohle werden die Metalle wieder erhalten. Stahl betrachtete das Phlogiston, übereinstimmend mit der Vorstellung Bechers, als eine äußerst feine Erde, die wegen ihrer starken Tendenz, sich mit anderen Stoffen zu verbinden, in vollkommen reinem Zustande niemals dargestellt werden könne, wohl aber unter gewissen Umständen sich aus den brennbaren Substanzen in Form von Ruß abscheiden lasse.

Die Theorie Stahls über die Verbrennung unterscheidet sich von

der Lavoisierschen Oxydationstheorie nur dadurch, daß er eine Verbindung dort angenommen hatte, wo nach letzterem eine Zersetzung, und umgekehrt, stattfinden muß. In den Oxyden sah er einfache Körper, in den Metallen zusammengesetzte Stoffe. Dies ist die Quelle seines hauptsächlichsten Irrtums. Wenn er sich auch von der Aristotelischen Auffassung der Elemente befreit hatte, so waren Metalle für ihn doch zusammengesetzte Stoffe. Hätte er die Metalle als einfache Körper, als Elemente betrachtet, so wäre er in konsequenter Weise auch zu demselben Ziele gelangt wie Lavoisier. Die große prinzipielle Inkonsequenz seiner Theorie, die Gewichtszunahme der Metalle bei ihrer „Entphlogistisierung" war ihm wohlbekannt. Diese Schwierigkeit schien ihm aber in dem weiteren Ausbaue seines Systems durchaus kein Hindernis zu bedeuten. Er verzeichnet sie, ohne sich Rechenschaft darüber zu geben. Für ihn galt es eben nur, die Gleichartigkeit in den Erscheinungen zusammenfassend zu behandeln. Die Aenderung der Form bei der Kalzination ist ihm Führer genug bei der Zusammenstellung der beobachteten Tatsachen.

Stahl hatte aus den wirr durcheinander gestopften Räumen der Empirie mit Hilfe seines Prinzipes ein durchsichtiges Lehrgebäude der Wissenschaft errichtet. Weder Ordnung noch Plan konnten der Chemie bis dahin den Namen einer Wissenschaft eintragen. Sie glich vielmehr lange einem sanktionierten Kodex geheimer Gesetze, in dem nur dem begünstigten Zunfteingeweihten zu lesen freistand. Seit einer Reihe von Jahrhunderten stand sie dem Reiche der übersinnlichen Erscheinungen näher als der realen Welt. Sie übersah einfach die Gesetze der Natur, ihr Nutzen für das Leben war stets mehr zufälliges Ereignis. Ihres eigenen Gebietes nicht mächtig, hatte sie keinen Selbstzweck. Zweck- und ziellos mußte sie sich bald der Medizin als dienende Magd unterordnen. Erst durch das Stahlsche System wurde der Chemie der Selbstzweck gegeben, erst dadurch wurde sie zur Wissenschaft erhoben[20]).

Anderthalb Jahrhundert lang etwa bestimmte Stahls System die Linien der chemischen Wissenschaft. Wenn die Lehren eines Rey, Mayow keine neue Aera in der Chemie hervorrufen konnten, weil sie ihrer Zeit weit vorauseilten, so mußte die Stahlsche Theorie hinwiederum, wie jede auf Erfahrungswissenschaft begründete Theorie, einer auf breiterem und sichererem Grunde aufgebauten Lehre weichen. Stahl hatte eben bloß für den Zustand der Chemie in seinem Zeitalter ein System entwickelt und konnte damit nur das Gebiet umfassen, das vor ihm lag. Er wollte auch nicht mehr. Eine Theorie

für die Erfahrungswissenschaft aller Zeitalter aufzustellen, vermochte er nicht. Es wäre dies übrigens ein Beweis für den Rückgang jeder Wissenschaft. Eine Erfahrungswissenschaft, die eine solche Theorie für alle Zeiten vorausnimmt, muß notwendigerweise als stagnierend betrachtet werden.

Die erste Lücke in dem Stahlschen Systeme ergab sich aus der Betrachtung der Gewichtszunahme von Metallen bei der Verkalkung. Das Blei, welches sich beim Verkalken im Sinne Stahls dephlogistisiert (oxydiert), nimmt an Gewicht zu. Trotz des Verlustes eines seiner Bestandteile wird sein Gewicht größer. Bei der Zuführung von Phlogiston, in Form von Kohle (bei der Reduktion), müßte das resultierende Metall ein höheres Gewicht zeigen als der Metallkalk. Die Tatsache spricht aber dagegen. Stahl suchte dieses mit seiner Theorie im Widerspruch stehende Faktum nicht zu verbergen. Er verzeichnet sie in seinem „Specimen Becherianum", ohne von dem Widerspruche betroffen zu sein. Wie er sich ausdrückt, geht bei der Verkalkung des Bleies etc. das Phlogiston weg, „obgleich" Gewichtszunahme erfolgt („quamvis lithargirium, minium, cinere plumbi, sub ipsa sui calcinatione, majus pondus acquirant, quam ipsa prima assumta quantitas plumbi exhibuerat") und wird bei der Reduktion wieder aufgenommen, wobei sich „nichtsdestoweniger" eine Gewichtsabnahme zeige („nihilocesius in reductione perit non solum illa portio quasi super numeraria, sed interit notabile pondus de tota, quoque primo assumta quantitate"). In keinem seiner Werke finden wir eine Andeutung darüber, daß er sich von der Ursache dieser widerspruchsvollen Verhältnisse Rechenschaft zu geben versucht hätte.

Stahls Schüler Juncker[21]) suchte die Gewichtsvermehrung bei der Verkalkung [wie etwa vor ihm Scaliger[218]) u. a.] in Verwechslung der Begriffe des spezifischen und absoluten Gewichtes durch die Annahme zu erklären, daß der durch die Kalzination verdichtete erdige Teil des Kalkes diesen um so viel schwerer mache, als das kalzinierte Metall an Volumen abnehme. So gebe ein bestimmtes Volumen regulinischen Antimons beim Kalzinieren ein kleineres Volumen des Kalkes, der nun aber gerade deshalb schwerer sei, wogegen bei der Ueberführung des Kalkes in Metall das Volumen zu-, das Gewicht jedoch abnehme. Es seien dieselben Verhältnisse wie bei der Wolle, die umsomehr wiege, auf je kleineren Raum sie zusammengepreßt sei, wie bei dem Ziegel, der nach dem Brennen kleineren Raum, aber größeres Gewicht habe.

In anderer Weise bestrebten sich H. Th. Scheffer[22]) und

Chardenon, der Schwierigkeit des Widerspruches beizukommen. Sie schrieben einfach dem Phlogiston negative Schwere[23]) zu. Es mußte bei dieser Annahme das Gewicht der mit diesem verbundenen Stoffe leichter werden, da ihr wahres Gewicht um eine dem negativen Gewicht des darin enthaltenen Phlogistons gleiche Menge vermindert sei.

Noch leichter erklärte sich Guyton de Morveau[24]), in Anlehnung an diese Anschauung, die Gewichtszunahme. Für ihn war das Phlogiston bloß nicht absolut, sondern nur relativ leicht, indem er nämlich das spezifische Gewicht desselben kleiner als das der Luft annahm. Bei der Verbindung mit den Metallen machte dies so beschaffene Phlogiston diese für die Wägung in Luft leichter, genau so wie etwa eine Schwimmblase am menschlichen Körper, trotz der Vermehrung des absoluten Gewichtes, dessen Dichte derart vermindere, daß er auf dem Wasser schwimmen könne. Zur Illustrierung seiner Anschauung führt er an, daß zwei gleich schwere, an einem Wagebalken unter Wasser befindliche Bleiwürfel sofort einen Unterschied zeigten, wenn man an dem einen Würfel von Blei ein Stück Kork befestige, da er trotz jener Belastung doch leichter werde. Guyton de Morveau gründete seine vermeintliche Lösung des Widerspruches auf eine Illusion, nach der das Phlogiston bei den mit ihm verbundenen Stoffen ungefähr die Funktion eines Luftballons versehen sollte.

Während der eine Teil der Chemiker sich bemühte, irgend eine plausible Erklärung für den auffälligen Widerspruch in dem phlogistischen Systeme zu finden, kümmerten sich die meisten jedoch nicht um eine Erklärung für die Gewichtsvermehrung bei der Kalzination, da diese Erscheinung als eine mehr zufällige betrachtet wurde. Man hielt überhaupt das Gewicht eines Stoffes nicht für etwas Unveränderliches, besonders da man lange der Ansicht war, daß man beim Kalzinieren einer bestimmten Gewichtsmenge eines Metalles und darauf folgendem Reduzieren des gebildeten Kalkes, nie die ganze ursprünglich angewendete Gewichtsmenge des Metalles zurückerhielte. Es ist also nicht so unbegreiflich, daß man diese Meinung von der Veränderlichkeit des Gewichtes überhaupt und die beim Kalzinieren und Reduzieren beobachteten Gewichtsänderungen als unwesentlich für die Erklärung dieser Vorgänge ansah. Man begnügte sich mit den im Sinne der Phlogistontheorie gegebenen Erklärungen und überließ es den Physikern, für die Erscheinungen Erklärungen zu finden, wie das Gewicht eines Körpers variabel sein oder weiter durch Verlust eines Bestandteils des Phlogistons mehr Gewicht anzeigen könne.

Im großen und ganzen wurde aber das Prinzip anerkannt, daß bei chemischen Umwandlungen das Schwererwerden eines Stoffes das Zutreten von etwas, das Leichterwerden dagegen das Weggehen irgend eines Stoffes anzeigen muß. Die letzten Anhänger der Phlogistontheorie waren durchaus nicht unzutreffend in ihrer Auffassung quantitativer Vorgänge, wie dies unter anderem schon daraus hervorgeht, daß sie die Konstanz der Aequivalenzverhältnisse von verschiedenen Säuren und Basen auffanden (Bergman, Richter).

Mit der Kenntnis der verschiedenen Luftarten und besonders seit der Entdeckung des Sauerstoffes beginnen die Widersprüche in der phlogistischen Lehrmeinung immer deutlicher die Unhaltbarkeit dieser Theorie zu zeigen. Man schrieb einem Stoffe, dem Phlogiston, so viele Wirkungen zu, doch niemals wurde beantwortet, was dieser eigentlich sei? Existierte dieses Prinzip in realer faßbarer Form, oder war es bloß hypothetisch? Und wenn sein wirkliches Vorkommen anzunehmen sei, welcher Stoff ist es; ist er einfacher oder zusammengesetzter Natur? Schon zu Beginn des phlogistischen Zeitalters hatten hervorragende Gelehrte Zweifel an der Existenz des Phlogistons ausgesprochen. Später war es Buffon[25]), der ohne Umschweife aussprach, daß jenes Phlogiston nur in dem Systeme, nicht aber in der Natur vorkomme. Die Begriffe über dies unnötig angenommene Prinzip seien dunkel und verworren, noch niemand habe dasselbe darstellen und vorzeigen können. Dagegen wandte sich Macquer[26]) mit dem Argumente, daß die Existenz eines Stoffes sich erweisen lasse, auch ohne daß man denselben isolieren und in einer Flasche eingeschlossen vorzeigen könne; aus der bloßen Nichtdarstellbarkeit könne man durchaus nicht etwa auf Nichtexistenz eines Stoffes schließen.

Stahl selbst hatte es wohlweislich unterlassen, einen bestimmten brennbaren Stoff als das „Phlogiston“ zu charakterisieren und hatte nirgends in seinen Schriften den Anschein zu erwecken gesucht, daß er jemals das Phlogiston rein isoliert hätte. Er gibt nur an, in welchen Stoffen das Phlogiston besonders reichlich enthalten sei. Ruß aus Kohlen ist für ihn die reinste Form des Phlogistons, denn es verbrenne ohne jeden Rückstand an der Luft. Später hielt Cavendish, der Entdecker des Wasserstoffs, diesen für identisch mit dem Phlogiston, eine Annahme, für die besonders Richard Kirwan mit großem Eifer und Erfolg eintrat.

Was geschah nun mit dem Wasserstoff-Phlogiston, wenn Metalle, Schwefel, Phosphor, Kohle in geschlossenen Gefäßen verkalkt wurden? Das Phlogiston sollte doch bei diesem Vorgange entweichen, das

„brennbare Prinzip", der Wasserstoff, mußte sich doch auch in dem Gefäße vorfinden lassen! Wenn man dann auch die Reduktion der Metalloxyde mittels Wasserstoff, unter Verzicht auf die Erklärung der hierbei erfolgenden Wasserbildung und Gewichtsabnahme verstehen konnte, so war man jedoch außer stande, diese Theorie mit der Tatsache in Einklang zu bringen, daß eine Reduktion von Metallkalken, z. B. von Quecksilberoxyd, ohne Wasserstoff = Phlogiston, in geschlossenen Gefäßen, allein durch Erhitzen möglich sei.

Als man sich endlich vor der Tatsache nicht verschließen konnte, daß eine Verbrennung ohne Lebensluft (Sauerstoff) unmöglich ist, gab man sich alle erdenkliche Mühe, um durch neue Erklärungsarten, durch neue Ansichten, das Wesen des Phlogistons derart umzumodeln, daß man sich mit dem Scheine der Wahrheit für befriedigt halten konnte. Man gab selbst wertvolle Entdeckungen auf, um nur das System retten zu können. In Wirklichkeit gab es aber kein System der Chemie mehr. Die Tatsachen quollen förmlich über die Grenzen des Lehrgebäudes und konnten nicht ohne Zwang für dieselben eingeordnet werden. Es brach eine Zeit des Interregnums kämpfender Parteien an, wo man bestrebt war, durch alle möglichen Inkonsequenzen das alte System den neuen Anforderungen anzupassen. „Das Phlogiston sollte auf dem Thron des Systems bleiben, und doch war es so von seinem alten Wesen zurückgekommen, daß es sein Erfinder nicht mehr erkannt haben würde" [27]). Die Bemühungen der Neo-Stahlianer in ihren verworrenen Ansichten bedeuteten fast eine Gefahr für das Bestehen der Chemie als Wissenschaft, indem sie in den Empirismus der vorphlogistischen Zeit zu sinken drohte.

2. Antoine Laurent Lavoisier.

Zu dieser Zeit, als das phlogistische System auf Abwege geriet, „einem alternden Manne gleich" — wie H. Kopp [28]) sehr treffend vergleicht — „welcher vorzugsweise auf das blickt und nur das als maßgebend betrachtet, was er selbst in seiner besten Zeit gearbeitet hat, alles zu seiner Kenntnis kommende Neue den Lehren und Auffassungen anzupassen versucht, die er sich damals ausgebildet und seitdem für wahr gehalten hat, und alles das für weniger erheblich hält, was mit jenen Auffassungen unverträglich ist", zu dieser Zeit vollzog sich innerhalb der Chemie eine Revolution, hervorgerufen durch einen Mann, der durch die enzyklopädische Umfassung des wissenschaftlichen Studiums im Besitze von weitgehenden mathemati-

schen, physikalischen und chemischen Kenntnissen, durch angeborenen Scharfsinn und erworbene Beobachtungsgabe ganz besonders dazu befähigt war, das gefährdete Schiff der chemischen Wissenschaft aus den umbrandeten Klippen der Irrlehren in das ruhige Fahrwasser der Fortentwicklung hinauszusteuern. Dieser Mann war Antoine Laurent Lavoisier[29]). Er verstand es, die physikalischen Methoden und Hilfsmittel jener Zeit, die wir heute als integrierende Bestandteile der chemischen Wissenschaft ansprechen, auf die Entscheidung chemischer Fragen anzuwenden, wobei er zu Resultaten gelangte, die die Stahlsche Lehre zunächst entbehrlich erscheinen ließen, später aber zur Verwerfung brachten.

Lavoisier war zu Beginn seiner selbständigen Beschäftigung mit der Chemie durchaus Phlogistiker. Er hatte die Chemie so kennen gelernt, wie sie damals in Paris in der phlogistischen Anschauungsweise gelehrt wurde. Die Verfolgung der sukzessiven Umgestaltung seiner Ansichten zeigt deutlich, daß er erst allmählich, wenn auch in verhältnismäßig kurzer Zeit, von den phlogistischen Lehren abkam und ein diesen entgegengesetztes System aufstellte.

Am 1. November 1772 deponierte er bei der Akademie eine Note, die im Mai des folgenden Jahres eröffnet und bekannt wurde, folgenden Inhaltes[30]): „Vor acht Tagen etwa habe ich entdeckt, daß der Schwefel beim Verbrennen, weit entfernt an Gewicht zu verlieren, vielmehr an Gewicht zunimmt; d. h. daß man aus 1 Pfund Schwefel viel mehr als 1 Pfund Schwefelsäure erhält — die Feuchtigkeit der Luft abgerechnet; ebenso ist es beim Phosphor. Diese Gewichtszunahme rührt von einer sehr beträchtlichen Menge Luft her, die sich während der Verbrennung fixiert und mit den Dämpfen verbindet.

„Ich schloß aus diesen Tatsachen, welche ich durch mir entscheidend scheinende Experimente konstatiert habe, daß das, was man bei der Verbrennung des Schwefels und Phosphors beobachtet, wohl bei allen den Körpern, die bei Verbrennung oder Kalzination an Gewicht zunehmen, statthaben könnte, und ich habe mich überzeugt, daß die Vermehrung des Gewichtes bei Verkalkung der Metalle auf der gleichen Ursache beruht. Das Experiment hat meine Vermutungen vollkommen bestätigt; ich habe die Reduktion von Bleiglätte in geschlossenen Gefäßen vorgenommen und beobachtet, daß sich in dem Moment, in welchem der Kalk in Metall übergeht, eine beträchtliche Menge von Luft — das 1000fache Volumen der angewendeten Glätte entwickelt. Diese Entdeckung scheint mir eine der interessantesten

seit Stahl; ich glaube daher mir die Priorität derselben sichern zu sollen, indem ich dieses in die Hände des Sekretärs der Akademie niederlege, wo es geheim bleiben soll, bis ich meine Experimente veröffentlichen werde."

Nähere Angaben über die hier erwähnten Versuche macht Lavoisier jedoch nicht. Erst in den „Opuscules physiques et chimiques" [31]), über die auf Geheiß der Akademie, durch de Trudaine, Macquer, le Roy und Cadet am 7. Dezember 1773, noch vor dem Erscheinen, ein Bericht erstattet wurde, finden sich die auf die Verbrennung und Verkalkung bezüglichen Versuche ausführlich beschrieben. Nach der historischen Betrachtung der Arbeiten über die Entwicklung luftförmiger Körper bei der Verbrennung, der Gärung und dem Aufbrausen [32]), im ersten, folgen im zweiten Teile, „Neue Forschungen über das Daseyn einer gebundenen elastischen Flüssigkeit, in einigen Stoffen, und über die Erscheinungen, welche aus ihrer Entbindung, oder Bindung, entstehen" [33]). Nachdem er im (1. Kapitel) durch Versuche bewiesen hat, daß in den Kalksteinen und Kalkerden eine elastische Flüssigkeit, eine Art Luft in fixer (fester) Form vorhanden sei, die einen beträchtlichen Teil ihrer Gewichtes ausmacht, und daß diese Luft die hauptsächlichsten physikalischen Eigenschaften der Luft besitze, wenn sie ihre „Schnellkraft" wieder erhalte; daß dieselbe elastische Flüssigkeit, die in der Kreide vorzufinden sei, auch in den fixen und flüchtigen Laugensalzen (Alkalien) enthalten wäre, jedoch zu der Kalkerde nähere Verwandtschaft habe als zu den Laugensalzen (2. und 3. Kapitel); daß Lösungen von Quecksilber und Eisen unter Gewichtsvermehrung durch Kreide oder Kalk gefällt würden, der Gewichtszuwachs beim Eisen aber größer sei als beim Quecksilber, bei beiden hinwiederum mit Kreide mehr betrage als mit „Kalch" (Aetzkalk), letzterer aber noch einige Anteile einer elastischen Flüssigkeit enthalten müsse (4. Kapitel); stieg ihm die Vermutung auf, daß die atmosphärische Luft oder eine in derselben enthaltene elastische Flüssigkeit irgend welcher Art unter bestimmten Umständen sich mit Metallen zu verbinden vermöge. Von dem Beitritte dieses Stoffes rührten die Erscheinungen der Verkalkung, die Gewichtszunahme der Metalle bei derselben, und andere bisher unbefriedigend erklärte Erscheinungen her, Mutmaßungen, die durch mehrfache Tatsachen gestützt würden: Erstens könne die Verkalkung der Metalle in gut geschlossenen, luftleeren Gefäßen nicht erfolgen, zweitens vollziehe sich diese um so schneller, je größere Oberflächen das Metall der Luft biete und drittens sei bei jeder Verfrischung (Reduktion) in dem Augenblicke des Ueber-

ganges aus dem kalkförmigen in den metallischen Zustand ein Brausen zu beobachten, eine Erscheinung, die nichts anderes als eine Entbindung elastischer Flüssigkeit aus dem Kalke bedeute. Der Metallkalk enthalte also eine elastische Flüssigkeit in fester Gestalt, welche ihre fluidale Form im Augenblicke der Reduktion wieder erhalte. Die mit Mennige und Kohlenstaub in eisernen Retorten oder Flintenläufen angestellten Reduktionsversuche ergaben nun in der Tat beim Erhitzen die Entbindung einer elastischen Flüssigkeit. Lavoisier stelite fest, daß weder Mennige noch Kohle allein eine nennenswerte Gasentwicklung geben. Die Wahrnehmung, daß die bei der Reduktion entwickelte elastische Flüssigkeit aus der Vereinigung der Kohle mit der Mennige resultiere, bringt ihn „unmerklich auf sehr wichtige Betrachtungen über den Nutzen der Kohlen und der kohlichten Stoffe überhaupt; bei den Wiederherstellungen der Metalle dienen sie, wie die Schüler des Herrn Stahl meinen, den Metallen das verlorene Brennbare wiederzugeben? oder gehen sie in die Zusammensetzung der elastischen Flüssigkeit selbst ein?“ [34]) Seiner Ansicht nach verstattet aber der damalige Zustand der Kenntnisse hierüber noch keinen Ausspruch! Unter Reserve äußert er die Anschauung, daß alle elastische Flüssigkeit aus der Verbindung eines Körpers, er sei fest oder flüssig, mit einem entzündlichen Grundstoffe, oder vielleicht sogar dem reinen Feuerwesen entstehe und daß von dieser Verbindung die elastische Beschaffenheit abhänge. In diesem Sinne sei der das Gewicht der Metallkalke vermehrende Stoff eigentlich keine elastische Flüssigkeit, vielmehr der fixe Teil einer solchen Flüssigkeit, welcher seines brennbaren Grundstoffes beraubt sei. Somit sei die Wirkung der Kohle und aller kohleenthaltenden Stoffe die, der gebundenen elastischen Flüssigkeit das Brennbare, das Feuerwesen und gleichzeitig die davon abhängige fluidale Natur wiederzugeben. Diese von der Stahlschen Ansicht abweichende Anschauung lasse sich mit derselben doch noch in Einklang bringen, da es möglich sei, daß die Kohle bei den Reduktionen einmal dem Metalle den verlorenen entzündlichen Grundstoff und dann der im Metallkalke gebundenen elastischen Flüssigkeit den ihre Schnellkraft bedingenden Bestandteil wiedergäbe. Lavoisier wiederholt hier, daß man über einen so schwierig verständlichen Gegenstand jedoch nur mit der größten Behutsamkeit ein Urteil wagen könne.

Lavoisier, der bisher das Dasein einer gebundenen elastischen Flüssigkeit in den Metallkalken nur durch die im Augenblicke der Reduktion erfolgende Entbindung bewiesen, will nun auf entgegen-

gesetzte Art zeigen, daß auch jedesmal, beim Uebergange eines Metalles in seinen Kalk eine Absorption derselben elastischen Flüssigkeit in derselben Menge, wie auf umgekehrtem Wege entbunden, erfolge. Angestellte Versuche (6. Kapitel) mit Blei, Zinn, einer Legierung von Blei und Zinn, und naß verkalktem Eisen, lassen ihn zu den Schlußfolgerungen kommen, daß die Verkalkung der Metalle in freier Luft besser von statten gehe als in einem abgesperrten Luftvolumen; daß man in einer gegebenen Luftmenge die Verkalkung nur bis zu einer gewissen Grenze treiben könne; daß die bei der Verkalkung erfolgende Abnahme der Luft beinahe der Gewichtszunahme des Metalles entspreche; daß, übereinstimmend mit den Reduktionsversuchen, die Verbindung der Metalle mit einer elastischen Flüssigkeit unter Gewichtszunahme bei der Kalzination erwiesen sei; daß nicht alle atembare Luft als solche bei der Verbindung mit dem Metalle zum Metallkalke verbraucht werde, sondern eine besondere elastische Flüssigkeit, welche mit der Luft gemischt sei und nach deren Erschöpfung die Verkalkung unter einer Glocke nicht mehr möglich wäre[35]). Aus diesen Versuchen schließt Lavoisier noch, daß die Verkalkung in geschlossenen Gefäßen nicht oder wenigstens nur im Verhältnis des in demselben eingeschlossenen Anteils bindbarer Luft erfolgen könne, und daß bei der Verkalkung in luftleeren Gefäßen keine Gewichtszunahme statthaben dürfe. Schließlich meint er aber nach all' dem Vorausgegangenen: „Vielleicht wird die Verkalchung eine bloße Beraubung des Brennbaren in dem Verstande seyn, in welchem Hr. Stahl es nahm“[36]). In einer am Schlusse dieses Kapitels gemachten Anmerkung gibt Lavoisier an, daß er von den Priestleyschen Versuchen, über die Verkalkung der Metalle in abgesperrten Lufträumen, keine Kenntnis gehabt habe, als er seine eigenen hier in Frage kommenden Untersuchungen angestellt hätte. Während Priestley, vor ihm, bei der Verkalkung eine Abnahme der Luft um ein Fünftel, manchmal um ein Viertel des Umfanges der angewandten Luft konstatieren konnte, hätte er selbst die Volumabnahme, wenn er sich auch des größten Tschirnhausenschen Brennglases bedient, nicht über ein Sechzehntel bringen können. Er müsse daher auf die Vermutung kommen, daß die bindbare elastische Flüssigkeit der Luft vielleicht zeitweise oder an manchen Orten häufiger als anderswo in die Erscheinung treten könne, daß sie an Wohnorten der atmosphärischen Luft in größerem Verhältnisse beigemischt sei als in Gegenden, wo die Luft immerfort erneuert werde, also in der Ebene, Gärten usw.

Aus den vergleichenden Versuchen mit den einerseits durch

„Brausen“, aus Kreide mit Schwefelsäure, anderseits durch Reduktion, aus einem Metallkalk mit Kohlepulver erhaltenen elastischen Flüssigkeiten (7. Kapitel) folgert er, daß sich zwischen diesen beiden Luftarten eine völlige Aehnlichkeit in ihrem Verhalten gegen Kalkwasser, Kalkerde, brennende Stoffe und gegen Tiere zeige; daß diese beiden Luftarten aus einem von Wasser, Kalk u. s. w. bindbaren und einem schwerer aufnehmbaren Teile zusammengesetzt seien, letzterer Bestandteil könne bis zu einem gewissen Grade das Leben der Tiere erhalten, verhalte sich mehr der atmosphärischen Luft gleich und sei in etwas beträchtlicherer Menge in der bei Metallreduktionen entwickelten elastischen Flüssigkeit, als in der aus Kreide mit Schwefelsäure entbundenen enthalten; daß die Schädlichkeit dieser elastischen Flüssigkeit nur in dem fixierbaren Bestandteile ihre Ursache habe, da sie bei geringerem Gehalte daran den Tieren weniger nachteilig sei; daß endlich noch nicht zu entscheiden wäre, ob der bindbare Teil der beim Aufbrausen und bei der Reduktion freigewordenen elastischen Flüssigkeit etwas von der atmosphärischen Luft Verschiedenes oder aber diese selbst es sei, der etwas hinzugefügt oder entzogen worden wäre.

In dem (9.) Kapitel, über die „Verbrennung des Phosphors und der Entstehung seiner Säure“, führt Lavoisier aus, daß er Differenzen in den absorbierten Luftmengen gefunden habe. Nie hätte er mehr als ein Fünftel des angewandten Luftvolumens zum Verschwinden bringen können, der Phosphor unter der Glocke wäre nur durch neue Luftzufuhr zur Entzündung befähigt. Er wäre dadurch auf den Gedanken gekommen, daß sich die Luft der Atmosphäre oder eine andere in der Luft enthaltene elastische Flüssigkeit, von unbestimmter Natur, bei der Verbrennung mit den Dämpfen des Phosphors verbinde. Um dies nun zur Entscheidung zu bringen, bestimmt er mit aller möglichen Genauigkeit die Gewichtszunahme der brennenden Dämpfe der Phosphors. Er stellt fest, daß die absorbierte elastische Flüssigkeit um ein Viertel mehr wiegt als die von uns eingeatmete Luft, daß es also der schwerere Bestandteil der Luft sei, der sich mit dem Phosphor verbinde. Lavoisier fragt sich nun, warum nicht etwa das in der atmosphärischen Luft als Dampf verbreitete Wasser dieser schwerere Teil der Luft sein könne. Ohne Zweifel sei das Wasser zur Nährung der Flamme erforderlich, und die Luft nur bei Gehalt an Wasserdampf zur Unterhaltung der Verbrennung tauglich. Er raisonniert nun folgendermaßen: „Ist diese Lehre von der Einsaugung des Wassers wahr, so müßten dreierlei Dinge daraus erwachsen: 1. daß das Abbrennen, anstatt aufzuhören, sehr lange fort-

währen muß, wenn man der unter der Glocke eingeschlossenen Luft, in welcher der Phosphor brennt, zu Dünsten gewordenes Wasser in dem Verhältnisse wiedergibt, in welchem solches eingesogen worden ist; 2. daß in solchem Falle an dem Umfange der Luft keine Abnahme mehr in dem Verhältnisse stattfinden muß, in welchem der Phosphor brennt; 3. daß, wenn man einem Umfange Luft, in welcher man Phosphor verbrannt hat und welche hinfolglich an Wasser erschöpft ist und beinahe ein Fünftel abgenommen hat, zu Dünsten gewordenes Wasser wiedergibt, man ihrem Umfange einen Zuwachs erteilen muß, welcher der während dem Verbrennen erlittenen Abnahme gleich ist“[37]). Wie nach unseren heutigen Anschauungen zu erwarten ist, traf diese Annahme, die so recht zeigt wie Lavoisier erst stufenweise zu seinen späteren Erkenntnissen gelangen konnte, nicht zu. Aus dem Vergleich der spezifischen Gewichte des Wassers und des bei der Verbrennung vom Phosphor absorbierten unbekannten Stoffes schließt er wieder, daß es entweder die Luft selbst oder eine andere, in der uns umgebenden Luft in einem bestimmten Verhältnisse vorhandene elastische Flüssigkeit (von unbekannter Natur) sein müsse, die solche fragliche Wirkungen äußere. Der Ergänzungsbeweis wird durch Versuche mit Phosphor, Schwefel, Schießpulver, Salpeter und Schwefel im luftleeren Raume erbracht, wobei natürlich keine Verbrennungserscheinungen zu beobachten sind. Zum Schlusse versucht Lavoisier, ob die Luft, in welcher Phosphor gebrannt hatte, durch Zumischung eines Drittels aus Kreide Schwefelsäure entbundener Luft die Eigenschaft annehmen würde, die Verbrennung wieder unterhalten zu können; mit negativem Erfolge.

Bis zu dieser Stufe war Lavoisier im Jahre 1774 in seiner Erkenntnis des Verbrennungsvorganges und der Verkalkung sowie der Wirkung der Luft hierbei gelangt. Wenn man vorausgegangene und gleichzeitige Arbeiten eines Boyle, eines Black, eines Priestley u. A. vergleicht, so wird man ohne viel Schwierigkeit herausfinden, daß die Lavoisierschen Versuchsergebnisse nicht neu waren. Die aus den Versuchen gezogenen Schlußfolgerungen lehnten sich ebenso an frühere Ansichten verschiedener Autoren (Cavendish, Rutherford, Black, Rouelle) an. Lavoisier ist sich über die verschiedenen Luftarten, welche starre Verbindungen einzugehen vermögen, nicht ganz im klaren. Wie hier, ist auch aus mehreren Stellen seines Laboratoriumjournals[38]) deutlich zu erkennen, daß er die fixe Luft (Kohlensäure) für den Bestandteil der atmo-

sphärischen Luft hält, welcher sich mit den Stoffen bei der Verbrennung oder Kalzination verbinde. Es geht dies auch daraus hervor, daß er den im Kalk durch Hitze nicht austreibbaren Luftbestandteil ebenso für Kohlensäure anspricht. Besonders charakteristisch ist hierfür der letzte Versuch (s. oben). Obwohl er genau weiß, daß einerseits in fixer Luft ein brennendes Licht verlöscht, anderseits Luft, worin Phosphor verbrannt wurde, die Verbrennung nicht unterhalten kann, prüft er doch, ob in der Mischung dieser beiden Luftarten ein Licht brennen könne.

Was aber beim Lesen der Lavoisierschen Entwicklungen besonders und sofort auffällt, ist die scharfe, immer wieder auf experimentelle Beweise sich stützende Logik. Man erkennt hier bereits die Klaue des Löwen. Was er auf Grund von Tatsachen zu schließen glauben darf, muß wieder in irgend einem neuen Versuche seine Stütze finden. Im anderen Falle verwirft er seinen Ausgangsgedanken.

So prüft er nun die für ihn sonst schon sichergestellte Tatsache (s. oben S. 124), daß sich beim Verkalken der Metalle, wie Blei oder Zinn, unter einer in Wasser oder Quecksilber gesenkten Glocke, mittels eines Brennglases eine Volumabnahme der Luft zeige, die etwa genau so viel betrage als die Gewichtszunahme des Metalles, weil diese Versuche mit denen Boyles in seiner Abhandlung über die Schwere der Flamme und des Feuers im Widerspruche ständen. Dieser habe Blei und Zinn in hermetisch versiegelten, gläsernen Gefäßen verkalkt und die beobachtete Gewichtszunahme auf Rechnung der Stoffe des Feuers und der Flamme, die durch das Glas hindurchgegangen seien, geschoben. Lavoisier schließt nun: Rühre die Gewichtszunahme der in geschlossenen Gefäßen verkalkten Metalle vom Stoffe des Feuers und der Flamme her, so müßte nach der Boyleschen Versuchsanordnung die ungeöffnete Retorte samt Inhalt an Gewicht zugenommen haben. Wenn hingegen die Gewichtszunahme der verkalkten Metalle weder von einer Verbindung mit Feuerstoff, noch von einer anderen, durch das Retortenglas hindurchgedrungenen Substanz herrühre, so müsse das Gefäß, nach der Verkalkung des Metalles darin, nicht schwerer werden, sondern nur zum Teile luftleer sein. Nur beim Oeffnen des Gefäßes würde, durch Ersatz der vom Metalle aufgebrauchten Luft durch eindringende frische Luft, sich eine Gewichtsvermehrung des Ganzen zeigen. Die Resultate der Versuche, die nach seinem Tagebuche vom 14. Februar 1774 datiert sind[39]), basieren auf genauen Wägungen. Er bediente sich einer Wage, von

der er glaubt, „daß es kein Werkzeug dieser Gattung gibt, welches vollkommener ist“[40]). Er resumiert als Ergebnisse seiner beiden gelungenen Versuche mit Zinn und jenes einzigen bis zu Ende gebrachten Experimentes mit Blei, daß man in einer gegebenen Luftmenge nur eine bestimmte Menge Zinn verkalken könne; daß die Menge des verkalkten Metalles in einer geräumigen Retorte größer ausfalle als in einer kleinen; jedoch lasse sich hierbei ein genaues Verhältnis zwischen der Menge des verkalkten Metalles und der Geräumigkeit des Gefäßes nicht als feststehend behaupten; daß die hermetisch abgeschlossenen Retorten keinen Gewichtsunterschied zeigen, ob sie vor oder nach der Verkalkung des Metallinhaltes auf die Wage gebracht werden, was offenbar die Gewichtszunahme weder dem Feuerwesen noch einem anderen, außerhalb der Retorte befindlichen Stoffe zuschreiben lasse; daß bei jeder Verkalkung des Zinns die Gewichtszunahme dem Gewichte der absorbierten Luft genau gleich sei, ein Umstand, der die Gleichheit der spezifischen Gewichte von dem absorbierten Anteile der Luft und der atmosphärischen Luft erweise. Er glaubt nun noch diesen Schlußfolgerungen die Annahme anschließen zu können, daß der mit den Metallen bei der Verkalkung sich verbindende Anteil der Luft ein wenig schwerer, der hierbei zurückbleibende Bestandteil jedoch etwas leichter als die atmosphärische sei. Die atmosphärische Luft würde unter dieser Voraussetzung das mittlere spezifische Gewicht dieser beiden Luftarten haben.

Lavoisier ist sich bewußt, daß trotz aller Sorgfalt und Genauigkeit diese Versuche noch viel zu verlangen übrig lassen, jedoch „dies ist doch Schicksal aller derer, welche sich mit physischen und chemischen Forschungen beschäftigen, daß sie einen neuen Schritt, welcher zu tun ist, wahrnehmen, sobald sie den ersten getan haben, und sie würden dem Allgemeinen nie etwas liefern, wenn sie warten wollten, bis sie das Ende der Laufbahn erreicht hätten, welche sich nach und nach darbietet und sich in dem Maße weiter zu erstrecken scheint, in welchem sie vorwärts gehen, sie durchzustreichen“[41]). Einen neuen Fingerzeig hat er aus diesen Versuchen jedoch erhalten. Der Umstand, daß ein Anteil der Luft sich mit Metallen zu Kalken verbindet, der andere Teil derselben Luft jedoch hierbei völlig unbeteiligt bleibt, bringt ihn auf die Mutmaßung, daß die Luft der Atmosphäre keine einfache Luft, sondern aus sehr verschiedenen selbständigen Stoffen zusammengesetzt sei. Ohne die Resultate einer Arbeit über Verkalkung und Reduktion des Quecksilbers vorwegzunehmen, glaube er doch mitteilen zu können, daß die Luft der Atmosphäre

nicht ganz zum Atmen tauglich, vielmehr nur durch den Bestandteil hierzu befähigt sei, der sich mit den Metallen bei der Verkalkung verbinde. Der bei dem letzteren Vorgange übrig bleibende Bestandteil sei eine Art Stickluft (mofette), die weder Atmung der Tiere noch Entzündung der Stoffe unterhalten könne. Doch es scheint ihm „nicht allein die Luft des Dunstkreises offenbar aus zwoen Federhaften Flüssigkeiten, von sehr verschiedener Beschaffenheit, zusammengesetzt zu seyn", er vermutet auch, „daß die schädliche und stickluftige Luft selbst sehr zusammengesetzt sey"[42]).

Vergleicht man die vorliegende Abhandlung, die tatsächlich erst im Jahre 1777 erschien, jedoch in den Memoiren der Akademie für das Jahr 1774 aufgenommen ist, mit dem „umständlichen Auszuge" welchen Lavoisier in der öffentlichen Sitzung der Akademie vorgelesen, und „welcher im Journale des Hn. Abbé Rozier abgedruckt worden ist"[43]), so fällt sofort auf, daß in der Zwischenzeit (1774 bis 1777) wesentliche Aenderungen vorgenommen worden sind. In dem älteren Auszuge spricht er durchaus nicht von einem atembaren Luftbestandteile, der sich bei der Kalzination der Metalle binde, er gebraucht vielmehr Ausdrücke, die direkt auf „air fixe" (Kohlensäure) deuten. Bei der Kalzination werde, wie er darlegt, der Luft der in ihr enthaltene „Partie fixable" oder besser ausgedrückt „la partie acide" entzogen. Daß ihm stets die Kohlensäure als verkalkendes Prinzip vorgeschwebt haben muß, geht unzweifelhaft aus seinen Laboratoriumsaufzeichnungen hervor, wo[44]) angeführt ist, daß er sogar noch im März des Jahres 1775, bei der Reduktion des roten Quecksilberoxydes durch einfaches Erhitzen, eine Entwicklung von Kohlensäure erwartete.

Welchen Anteil an der Erfassung dieser seiner Kenntnisse über die Erscheinungen der Verkalkung und Verbrennung haben nun die gleichzeitigen Forschungen anderer Autoren?

Lavoisier hatte einen Auszug seiner Versuchsergebnisse am 12. November 1774 in der Akademie gelesen. In einem vom 30. September 1774 datierten, zwischen den Papieren Lavoisiers gefundenen Brief Scheeles[45]), ersucht ihn dieser, er möge für ihn Silberkarbonat mit der großen Linse erhitzen, er selbst besitze keine solche. Das hierbei entwickelte Gas müsse bei seinem Gehalte an fixer Luft vorher von dieser durch Stehenlassen der Glocke über Kalkwasser befreit werden: „C'est par ce moyen que j'espère que vous verrés combien d'air se produit pendant cette réduction, et si une chandelle allumée pouvait soutenir la flamme et les animaux vivre là dedans. Je vous serai infiniment obligé, si vous me faites savoir la résultat de cet

expériment“ [46]). Obwohl man keinen Nachweis dafür hat, daß Lavoisier diesen Versuch wirklich ausgeführt hat, ist dies höchst wahrscheinlich schon aus dem Grunde, da er Scheele als bedeutenden Chemiker wohl zu schätzen wußte. Lavoisier mußte also bei seinen im November desselben Jahres zu anderen Zwecken (s. weiter unten) angestellten Brennglasversuchen mit einem Gase bekannt geworden sein, das die Eigenschaft des reinen Sauerstoffs zeigte.

Zu demselben Ziele wurde er aber auch durch die später zu besprechenden Versuche Bayens und besonders durch persönliche Versuchsmitteilungen Priestleys geführt. Priestley hatte am 1. August 1774 Mercurius praec. per se (über Quecksilber) mittels einer großen Brennlinse erhitzt und hierbei ein die Verbrennung lebhaft unterhaltendes Gas erhalten [47]). Im Oktober 1774 kam er mit Lord Shelburne nach Paris und war hier bei Lavoisier, in Gesellschaft mit le Roy, Macquer und anderen französischen Chemikern, zu Tische geladen. Wie er selbst angibt [48]), erzählte er bei dieser Gelegenheit von diesem soeben von ihm entdeckten Gase und dessen merkwürdigen Eigenschaften. Priestley teilte in dieser Gesellschaft auch mit, woraus er diese Luftart erhalten hatte.

Von der Kenntnis dieser ihm mitgeteilten und bekannt gewordenen Resultate Anderer erwähnt Lavoisier in seiner eben betrachteten Abhandlung nichts. Er erkennt aber mit seinem scharfen Blicke sofort, daß sich hier Aussicht auf Lösung des Problems der Verkalkung, in ihrer Abhängigkeit von der Luft, bieten müsse. Er macht sich eilends, schon Anfang November, an Versuche mit dem Praecipitatum per se. Mit größerer Sorgfalt werden diese (gemeinschaftlich mit Trudaine) am 28. Februar, 1. und 2. März desselben Jahres in dem Laboratorium de Montignys fortgesetzt und am 31. März, in Gegenwart des Herzogs de la Rochefoucault, Trudaines, de Montignys, Macquers und Cadets, von neuem wiederholt. Die Resultate wurden in der „Abhandlung von der Beschaffenheit des Grundstoffes, welcher sich mit den Metallen während ihrer Verkalkung verbindet und ihr Gewicht vermehrt“ veröffentlicht. Sie wurde in der Sitzung der Akademie der Wissenschaften am 26. April 1775 vorgelesen und am 8. August 1778 nochmals vorgetragen. Vor der zweiten Verlesung wurde sie nochmals durchgesehen und in einigen wesentlichen Punkten umgeändert. In ihrer ursprünglichen Form findet sich diese Abhandlung in Roziers Journal [49]) in der redigierten Fassung in den im Jahre 1778 für das Jahr 1775 erschienenen Memoiren der Akademie [50]).

Er beginnt mit der Fragestellung: „Gibt es verschiedene Arten von Luft? Ist es, eine Art von Luft auszumachen, hinlänglich, daß ein Körper in einem dauerhaften Stande der Ausdehnbarkeit (expansibilité) befindlich sey? Sind endlich die verschiedenen Luftarten, welche die Natur uns darbietet oder zu deren Erzeugung wir gelangen, besondere selbständige Stoffe oder Abänderungen des Dunstkreises?“ [51]). Er will sich hier jedoch nicht mit diesem umfassenden Gegenstande im ganzen, sondern nur mit einem einzelnen Falle beschäftigen; er will nachweisen, daß der Grundstoff, welcher sich mit den Metallen bei der Verkalkung vereinigt, ihr Gewicht vermehrt und sie in den Kalk überführt, weder ein Bestandteil der Luft noch eine besondere in der Luft vorhandene Säure, sondern die Luft als Ganzes, ohne Veränderung, ohne Zersetzung sei [52]), und zwar erweise sich die aus dieser Verbindung wieder freigemachte Luft als reiner, atembarer, zur Unterhaltung und Verbrennung geeigneter als die der Atmosphäre.

Die meisten Metallkalke würden nur durch unmittelbare Berührung mit kohligen Stoffen oder durch Substanzen, welche das, „was man Phlogiston nennt“ enthalten, reduziert. In dem richtigen Verhältnisse zugegeben, verschwinde aber die Kohle, woraus folge, daß die bei der Reduktion entbundene Luft keine einfache Substanz, sondern eine Verbindung gewissermaßen der vom Metalle und von der Kohle entbundenen elastischen Flüssigkeit sei. Diese Betrachtungen hätten ihn zwecks „Aufdeckung des Geheimnisses der Wiederherstellung der Metallkalche“ veranlaßt mit Metallkalken zu operieren, welche sich ohne Zusatz anderer Stoffe reduzieren ließen. Die Eisenkalke hätten diese Eigenschaft wohl gezeigt, doch hätte er bei der Reduktion derselben keine Gewißheit gehabt, ob er die Erscheinungen der unter der Glasglocke angesammelten Luft, anderseits der bei der Versuchsanstellung a priori mit vorhandenen atmosphärischen, möglicherweise der aus dem Eisenkalke entbundenen Luft oder aber der Verbindung beider zuschreiben sollte. Lavoisier experimentiert daher mit einem Quecksilberkalke, der diese Nachteile nicht zeige. Er will sich zunächst überzeugen, ob der Mercurius praec. per se, der rote Präzipitat, zu der Klasse der Metallkalke zu rechnen ist, ob er als solcher mit „Phlogiston, um mich des traditionellen Ausdruckes zu bedienen“, die nämliche Luftart wie die übrigen Metallkalke gäbe. Er reduziert nun den Kalk mit Kohle in einer kleinen Retorte und erhält dabei ein Gas, das sämtliche Eigenschaften der „fixen Luft“ zeige, wie sie auch bei dem Reduktionsprodukte der Mennige mit Kohlenstaub, bei dem mit Säuren aus

Kalkerdstein und kohlensauren Alkalien mit Säuren entweichenden Gase, bei dem durch Gärung aus den Gewächsstoffen u. s. w. entweichenden Gase zu beobachten seien, nämlich: 1. Löslichkeit in Wasser beim Schütteln; dieses Wasser zeige alle Eigenschaften der Sauerbrunnen und ähnlicher Wässer: 2. Letale Wirkung dieses Gases auf Tiere in einigen Sekunden; 3. Verlöschen der Kerzen und überhaupt aller brennbaren Körper; 4. Fällung von Kalkwasser; 5. Absorption in Laugen, denen es seine kaustischen Eigenschaften hierbei nehme.

Nun geht Lavoisier an die Reduktion des Quecksilberkalkes, ohne jeden Zusatz. Er erhitzt in ganz kleinen Retorten (mit sehr langen, schmalen Hälsen) und fängt das entwickelte Gas über Wasser auf. Aus 1 once Quecksilberkalk erhielt er so 7 gros 18 grains Quecksilber (90,7 %, berechnet 92,6 %) und 78 pouces cubiques[53]) Gas (= 154 ccm; für trockenen Sauerstoff bei 0° und 760 mm berechnen sich 1585 ccm). Hieraus folge, angenommen daß aller Gewichtsverlust des Quecksilberkalkes der entwichenen Luft zuzuschreiben sei, daß jeder Kubikzoll derselben etwas weniger als $^2/_3$ eines Granes wiegen müsse, welches dem spezifischen Gewicht der Luft sehr nahe käme. Mit der erhaltenen Gasmenge stellt er Versuche an, und er findet mit „vieler Bestürzung“[54]) (s. oben S. 129, auch Anm. 44), daß sie durch Wasser nicht absorbierbar sei; daß sie Kalkwasser nicht fälle, sondern nur auf eine beinahe unmerkliche Art trübe; daß sie weder durch fixe noch durch flüchtige Alkalien gebunden würde, und diesen ihre kaustischen Eigenschaften nicht nehme; daß sie Metalle wieder zu verkalken vermöge, und daß endlich ihr Volumen durch $^1/_3$ Volumteil Stickoxyd ebenso wie atmosphärische Luft vermindert würde; kurz, die erhaltene Luftart besitze keine Eigenschaft der fixen Luft. Nicht nur, daß sie auf Tiere nicht tödlich wirke, zeige sie sich zum Atmen tauglicher, ebenso unterhalte sie die Verbrennung von Kerzen und Flammen lebhafter als gewöhnliche atmosphärische Luft. Lavoisier ist darum davon überzeugt, daß diese Luft nicht allein gewöhnliche, ja sogar weit reinere Luft als die in der wir leben, sei. Es scheine ihm erwiesen, daß der Grundstoff, welcher sich bei der Verkalkung mit den Metallen verbinde und ihr Gewicht vermehre, nichts anderes sei als der reinste Anteil der uns umgebenden Luft, der hierbei aus dem fluidalen in den starren Zustand übergehe. Wenn man nun diese reinste Luft, bei Reduktionen von Metallen mit Kohle, als fixe Luft erhalte, so rühre dies von einer Verbindung der Kohle mit dem reinen Anteile der Luft her, und es sei sehr wahrscheinlich, daß alle Metallkalke nur gewöhnliche Luft geben würden,

wenn man sie, wie den Quecksilberkalk, ohne jeden Zusatz reduzieren könnte. Alles von der Luft der Metallkalke Gesagte lasse sich auch auf die aus Salpeter durch Verpuffen gewonnene Luftart anwenden. Man wisse, daß diese Luft größtenteils sich wie die fixe Luft verhalte; da nun aber die Verpuffung des Salpeters nur bei Gegenwart von Kohle oder von anderen Körpern, welche „Brennbares" enthalten, stattfinden könne, so müsse man annehmen, daß eine Umwandlung der in dem Salpeter enthaltenen gemeinen oder atmosphärischen Luft in fixe Luft erfolgt sei. Die Tatsache, daß gemeine Luft durch ihre Vereinigung mit Kohle fixe Luft ergebe, lasse zwar die natürliche Schlußfolgerung ziehen (wie es Priestley getan), daß die fixe Luft nichts anderes sei als eine Verbindung der gemeinen Luft mit Phlogiston; bei aller Wahrscheinlichkeit spreche jedoch viel dagegen. Die Frage müsse noch unentschieden bleiben, er hoffe aber bald die Gründe für diese seine Zweifel vorlegen zu können.

Aus dieser Uebersicht über die Lavoisiersche Abhandlung in ihrer ursprünglichen Form erhellt sein Standpunkt im April 1775: daß es atmosphärische Luft als Ganzes in ihrer möglichst reinsten Form sei, welche die Verkalkung, Verbrennung und Respiration bedinge. Ganz anders sind nun seine Anschauungen in der 1778 (in den Memoiren der Akademie für 1775) erschienenen Abhandlung zum Ausdrucke gebracht. Da ist es nicht mehr die Luft, die als Ganzes, Unzersetztes sich mit den Metallen verbindet, sondern ihr reinster, der Gesundheit zuträglichster Teil (n'est autre chose que la portion de l'air la plus salubre et la plus pure); da ist die nach seiner früheren Ansicht im Salpeter in fester Form vorhandene „de l'air commun, de l'air atmospherique" nunmehr „la portion respirable de l'air de l'atmosphère", also nicht mehr gemeine atmosphärische Luft, sondern „der zum Atmen taugliche Anteil der Luft des Dunstkreises"[55], welcher einer der Bestandteile der Salpetersäure sei; da geben die Metallkalke fast insgesamt, wie Mercurius praec. per se bei der Reduktion ohne Zusatz, nicht mehr „de l'air commun", sondern „de l'air éminemment réspirable"; da erfolgt beim Verpuffen des Pulvers nicht mehr eine Umwandlung „de l'air commune en air fixe", vielmehr ist der Fall „l'air fixe est le résultat de la combination de la partie éminemment réspirable de l'air avec le charbon"; da ist die unsichere Frage, ob die fixe Luft im Sinne Priestleys eine Verbindung der gemeinen Luft mit Phlogiston wäre, bestimmt dahin beantwortet, daß die fixe Luft eine Verbindung der zum Atmen tauglichen Luft mit Kohle sei; da ist die Bemerkung, daß die Luftart des Mercurius praec. per se

ihr Volumen genau so wie die gewöhnliche Luft durch $^1/_3$ Volum Stickoxydzusatz vermindere, ganz weggelassen; bloß die äußere Form und ein großer Teil des Inhaltes ist bei dieser, mit Hilfe der bis zum Jahre 1778 erworbenen Kenntnisse vorgenommenen Retouche, beibehalten worden.

Wie geschickt Lavoisier die Versuche Anderer zur Unterstützung seiner eigenen Behauptungen heranzuziehen weiß, geht aus seiner am 20. April 1776 in der Akademie gehaltenen Vorlesung: „Memoire sur l'existence de l'air dans l'acide nitreux et sur les moyens de décomposer & de recomposer cet acide“ [56]) hervor, wo er im Gegensatze zu seiner sonstigen Gepflogenheit ausdrücklich anerkennt, daß unter den in dieser Abhandlung vorkommenden Versuchen, wenn man es genau nehmen wolle, kein einziger sei, von welchem sich Priestley nicht den ersten Gedanken zueignen könnte. „Da“ — meint er — „uns die nämlichen Tatsachen aber auf einander gerade entgegenstehende Schlußfolgerungen geführt haben, so hoffe ich, daß man mir wenigstens nicht das Eigentum der Folgerungen streitig machen wird, wenn man mir auch vorwerfen wollte, Beweise aus den Schriften dieses berühmten Naturkündigers entlehnt zu haben“ [57]).

In dieser Abhandlung treten Lavoisiers Ansichten über die Zusammensetzung der Luft deutlicher hervor. Unter Bezugnahme auf seine in den Opusc. phys. et chim. dargestellten Versuche über die Verbrennung des Kunkelschen Phosphors im abgesperrten Luftraume, wo er aus der $^1/_5$ ausmachenden Volumabnahme einerseits und der Gewichtszunahme des Phosphors anderseits die Schlußfolgerung gezogen habe, daß die hierbei entstandene Phosphorsäure zum Teil aus Luft oder wenigstens aus einem in der Luft befindlichen luftförmigen Stoffe bestehe, wird er bei der ferneren Analogie der Schwefelsäurezusammensetzung auf die Vermutung gebracht, daß überhaupt alle Säuren größtenteils aus Luft beständen und sich nur durch die Verschiedenheit der zu dieser Luft sich beigesellenden Grundstoffe voneinander unterschieden. Diese ziemlich wahrscheinliche Mutmaßung sei bei der Anwendung der Erfahrung auf die Theorie in dem Sinne bestätigt worden, daß es nicht die Luft allein, sondern der reinste Teil der Luft sei, der sich in der Zusammensetzung aller Säuren ohne Ausnahme finde, und daß diese Luft den Säuren ihren Charakter verleihe. An der Salpetersäure zunächst wolle er nun seine Betrachtungen der Prüfung unterziehen.

Lavoisier analysiert die Salpetersäure, indem er in ihr Quecksilber löst und die entwickelten Gasmengen auffängt. Nach dem

Aufhören der spontanen Gasentwicklung und Lösen des gesamten Hg erhitzt er in demselben Gefäß, und erhält dabei eine frische Gasentwicklung, bis das Quecksilber wieder in metallischer Form erscheint (das bis auf wenige grains genau wiedergewonnen wurde). Die letzten Anteile der Gasentwicklung enthalten Luft von größerer Reinheit als die der gewöhnlichen Luft, es sei dieselbe Luftart, welche er aus dem Mercurius praec. per se dargestellt und die Priestley aus vielen Stoffen mit Salpetersäure erhalten habe. „Zu gleicher Zeit war das Quecksilbersalz (Merkuro- und Merkurinitrat) zu einem schönen roten Niederschlage geworden, und wie ich fortfuhr, es bei einer gemäßigten Stufe des Feuers zu treiben, so erhielt ich von demselben in einer Zeit von 7 Stunden 224 Würfelzolle einer viel reineren Luft als die gemeine ist, in welcher Lichter mit einer viel größeren, breiteren und lebhafteren Flamme brannten, und welche ich nicht verkennen konnte, sondern allen ihren Merkmalen nach für die nämliche halten mußte, welche ich (sic!) aus dem unter der Benennung des Quecksilberniederschlages vor sich bekannten Quecksilberkalke erhalten hatte, und welche Herr Priestley aus sehr vielen Stoffen durch die Behandlung mit dem Salpetergeiste erhalten hat“[58]). Hier schon, und nicht wie Hermann Kopp annimmt[59]) erst 1782, findet sich die Beanspruchung der selbständigen Entdeckung des Sauerstoffes.

Noch auffälliger und unangenehmer empfindet man dieses skrupellose Vorgehen gerade bei der Frage über die Entdeckung des Sauerstoffes, wenn man die Bemerkung Lavoisiers in seiner 1785 (für das Jahr 1782) erschienenen „Abhandlung über ein Mittel, die Wirkungen des Feuers oder der Wärme bei chemischen Operationen beträchtlich zu vermehren“ liest, wo es heißt: „Man wird sich erinnern, daß ich in der Ostersitzung 1775 dem Publikum die Entdeckung einer neuen Luftart ankündigte, die ich einige Monate vorher mit Herrn Trudaine in dem Laboratorium zu Montigny gemacht hatte, eine Luftart, welche damals noch ganz unbekannt war, und die wir durch die Reduktion des Mercurius praec. per se erhalten hatten. Herr Priestley, der diese Luftart beinahe zu gleicher Zeit mit mir entdeckte, und ich glaube selbst noch wohl vor mir und sie vorzüglich durch die Verbindung der Mennige und verschiedener anderer metallischen Substanzen mit der Salpetersäure erhielt, nennt sie dephlogistisierte Luft, aber da spätere Versuche lehrten, daß sie allein das Leben der Tiere, welche Atem holen, unterhalten könne, so nannte sie der Verfasser der Histoire de l'Acad. und nach ihm die meisten Chemisten Lebensluft“[60]).

Aus diesen Worten erhellt so recht deutlich die Unverfrorenheit, mit der Lavoisier sich zu den Entdeckungen anderer Forscher zu stellen vermochte. Er habe das Gas aus Mercurius praec. per se, Priestley aber „aus sehr vielen Stoffen durch die Behandlung mit dem Salpetergeiste" gewonnen! Hatte nun nicht Priestley persönlich, in Gegenwart von anderen französischen Chemikern, Lavoisier von der Darstellung dieses Gases aus eben diesem Mercurius praec. per se berichtet? Lavoisier hatte diese Tatsache stets verschwiegen, hier aber geradezu die tatsächlichen Verhältnisse mit Bewußtsein unwahr dargestellt.

Nachdem Lavoisier — um seine obige Abhandlung weiter zu verfolgen — die Salpetersäure analysiert hat, bestätigt er seine Anschauung durch die Synthese der Säure, indem er Salpeterluft mit „reiner Luft" bei Gegenwart von Wasser mischt. Hierdurch beweist er das Vorhandensein „der Luft oder vielmehr einer reinen und (wenn es erlaubt ist, sich dieses Ausdrucks zu bedienen) luftigeren (plus air) als die gemeine Luft in derselben". Als Stütze für seine Ansicht dient ihm noch die Beobachtung, daß weder der Salpeterluft (Stickoxyd) noch der reinen Luft (Sauerstoff) saure Eigenschaften zukommen. Bei seiner Salpetersäuresynthese (22 Volumteile Stickoxyd mit 12 Teilen Sauerstoff) erhielt er eigentlich Stickstoffdioxyd, das sich in Wasser sofort zu einer sauren Flüssigkeit löste und mit Kali angeblich wahren Salpeter gab, alles Reaktionen, die ihm notgedrungen als für die Salpetersäure charakteristisch erscheinen mußten. Um konzentrierte Salpetersäure bei dieser Synthese erhalten zu können, nimmt er die Mischung der beiden Gasbestandteile über Quecksilber vor, auf dem eine kleine Lage Wasser schwimmt. Je nach der angewandten Wassermenge sei die Säure mehr oder weniger konzentriert gewesen. Diese Versuchsanstellung müsse rasch erfolgen, da die entstehende Säure das Quecksilber unter Salpeterluftentwicklung angreife, was ein neuer Beweis für seine Ansicht über die Zusammensetzung der Salpetersäure sei. Statt der reinen Luft könne man ferner zu diesem Versuche auch gewöhnliche atmosphärische Luft nehmen, es sei aber eine viermal größere Menge von derselben erforderlich. Während hierbei die gesamte Salpeterluft verbraucht oder besser kondensiert werde, werde von der angewendeten Menge der atmosphärischen Luft nur $^1/_4$—$^1/_5$ verbraucht und der dabei zurückbleibende Teil sei zur Unterhaltung der Verbrennung oder Respiration nicht mehr fähig. Somit wäre auch fernerhin erwiesen, daß die Luft, welche wir einatmen, nur $^1/_4$ wirklicher Luft (véritable air) enthielte, und daß diese Luft in unserer

Atmosphäre mit 3—4 Teilen einer schädlichen Luft, einer Art Stickluft (mofette), gemischt sei, welch letztere bei einer etwas beträchtlichen Menge die meisten Tiere töten würde. Die folgenschweren Wirkungen des „Kohlendampfes" auf die Luft, sowie eine Menge anderer Luftarten lassen die Atmosphäre gerade an der Grenze scheinen, an welcher sie den Tieren bereits schädlich würde.

Ob bei diesen Vorgängen Phlogiston in Frage komme, wagt Lavoisier bei der Wichtigkeit der Frage nicht zu entscheiden; da aber das angewandte Quecksilber nach Beendigung der gesamten Gasentbindung in genau derselben Menge, wie zu Anfang vorhanden sei, so deute nichts darauf hin, daß dieses Metall Phlogiston aufgenommen oder abgegeben habe, wofern man nicht behaupten wolle, daß das zur Reduktion des Quecksilbers etwa erforderliche Phlogiston durch die Gefäße gedrungen sei. Ein solches Phlogiston wäre aber von dem Stahls und seiner Schüler verschieden, es ginge auf den Grundstoff des Feuers zurück, auf den in den Körpern gebundenen Feuerstoff, eine Lehrmeinung, die von dem Stahlschen Lehrgebäude abführe und dazu noch älter als dieses sei. Zum Schlusse wendet sich Lavoisier gegen die Ansichten Priestleys, dem er übrigens die Ehre für das Interessante in der vorliegenden Abhandlung zuerkennt. Die Luft enthalte nicht (wie Priestley meine) Salpetersäure, sondern umgekehrt die Salpetersäure enthalte Luft und „diese einzige Bemerkung gebe den Schlüssel zu sehr vielen Versuchen, welche in dem 3., 4. und 5. Abschnitte des 2. Bandes des Herrn Priestley enthalten sind".

Einen weiteren Ausbau der Verbrennungstheorie Lavoisiers bedeutet die am 16. April 1777 verlesene Abhandlung „Ueber die Verbrennung des Kunckelschen Phosphors und die Beschaffenheit der Säure, welche durch diese Verbrennung entsteht" [61]). Er weist hier nochmals auf seine früheren Versuche über denselben Gegenstand hin, daß die Verbrennung des Phosphors mit einer Luftabsorption und Gewichtsvermehrung des Phosphors verbunden sei. In einem abgeschlossenen Volumen atmosphärischer Luft verschwinde nur $^1/_5$ dieser Luft, während $^4/_5$ eines anderen Gases zurückblieben. Diese restierende Luftart sei nicht dichter als die atmosphärische Luft, ihre Dichte hätte sogar eher ab- als zugenommen. Völlig von der Beschaffenheit einer Stickluft (moufette), könne sie weder Atmung der Tiere, noch Verbrennung oder Entzündung unterhalten; er nenne sie daher Stickluft der Atmosphäre (Moufette atmosphérique). Diese Luft werde, mit ebenso viel aus Blei- oder Quecksilberkalk dargestellter

dephlogistisierter oder besonders atembarer Luft vermischt, als beim Verbrennen absorbiert worden, wieder zum Atmen tauglich und erhalte überhaupt die Eigenschaften wieder, die sie vor der Verbrennung gezeigt.

Aus diesen Versuchen mit Phosphor und analogen mit Schwefel macht nun Lavoisier Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Atmosphäre. Er stellt die Behauptungen auf, daß die atmosphärische Luft sich, wie er es schon verschiedene Male vorausgesagt habe, aus ungefähr $^1/_4$ dephlogistisierter oder zum Atmen tauglicher und $^3/_4$ schädlicher Stickluft, von unbekannter Beschaffenheit, zusammensetze; daß der Phosphor beim Verbrennen nur auf den vorzüglich zum Atmen tauglichen Anteil der atmosphärischen Luft wirke, ohne die Stickluft irgendwie zu tangieren, weshalb man diese Luft als einen bei der Verbrennung bloß passiv sich verhaltenden Stoff anzusehen habe; daß endlich die Vitriol- und Phosphorsäure über die Hälfte ihres Gewichtes aus besonders atembarer Luft bestehe.

Lavoisier hatte bisher seine Verbrennungstheorie nur auf die Fälle angewandt, wo bei der Absorption des Sauerstoffes während der Kalzination keine gasförmigen Verbrennungsprodukte auftraten. Angeregt durch die Versuche Priestleys[62]), über die Wirkung der Luft bei der Respiration, der „durch sehr scharfsinnige und sehr kitzliche Versuche einer ganz neuen Gattung zu beweisen gesucht, daß das Atmen der Tiere die Eigenschaft besäße, die Luft, wie die Verkalchung der Metalle und verschiedene andere chemische Prozesse, zu phlogistisieren und daß sie nur erst in dem Augenblicke zum Atmen tauglich zu sein aufhörte, da sie mit Brennbarem (Phlogiston) überladen und gewissermaßen gesättigt würde“[63]), beschäftigt er sich mit Versuchen über die Atmung der Tiere. In seinem berühmten Vortrag vom 3. Mai 1777[64]) wendet er sich gegen die Ansichten Priestleys, die er mit vielen Erscheinungen im Widerspruche findet, und kommt auf Grund seiner eigenen Ansichten zu einem diametral entgegengesetzten Resultate.

Er erhitzt zunächst in einem durch Quecksilber abgesperrten Luftvolumen eine bestimmte Menge Quecksilber 12 Tage und Nächte lang und findet hierauf eine Kontraktion von $^1/_6$ des ursprünglichen Volumens und einen zur Einatmung, Verbrennung und zur Reaktion mit Stickoxyd ungeeigneten Luftrückstand. Der entstandene rote Quecksilberkalk liefere bei der durch bloße Hitze bewirkten Reduktion fast genau so viele Luft zurück als das Quecksilber aufgenommen habe. Durch Zumischung dieser Luft zu der bei der Kalzination des

Quecksilbers zurückgebliebenen Luftart erhalte man die gemeine atmosphärische Luft in genau demselben Zustande wieder wie vor ihrer Dekomposition bei der Verkalkung des Quecksilbers. Daraus ergäben sich die strikten Beweise, daß $^5/_6$ der atmosphärischen Luft als Stickluft zur Unterhaltung des Atmens der Tiere, der Entzündung und Verbrennung der Körper untauglich seien; daß bloß $^1/_5$ der Atmosphäre der Atmung dienen könne; daß Quecksilber bei der Verkalkung nur diesen heilsamen Teil der Luft absorbiere und hierbei Stickluft übrig lasse; daß man endlich durch Vermischung dieser beiden Luftbestandteile wiederum atmosphärische Luft erhalte.

Diese Verhältnisse bei der Verkalkung der Metalle fänden auch auf die Vorgänge bei der Tieratmung statt. Ein Sperling, der in ein durch Quecksilber abgesperrtes Luftvolumen von 31 Würfelzollen gebracht werde, erleide in etwa einer Stunde den Tod. Das Volumen der Luft kontrahiere sich hierbei nur ganz unbedeutend, höchstens um $^1/_{60}$ des Ganzen. Die zurückbleibende Luft sei aber von der atmosphärischen Luft verschieden, sie lösche Flammen aus und werde durch Salpeterluft nicht beeinflußt, und scheine überhaupt sonst der beim Verkalken des Quecksilbers zurückbleibenden Luftart sehr ähnlich. Sie unterscheide sich aber von jener anderen Stickluft dadurch, daß sie Kalkwasser fälle und ihr Volumen mit kaustischem Alkali zur Kontraktion bringe. Der nach dieser Behandlung von der Luftart zurückbleibende Gasrest erweise sich nunmehr als völlig identisch mit dem bei der Verkalkung von Quecksilber zurückbleibenden Luftrückstande.

Die durch das Atmen verdorbene Luft könne in der Weise wieder regeneriert werden, daß man ihr erstens durch Kalk oder Aetzalkali die fixe Luft (oder wie er sie nun nennt, die luftförmige Kreidensäure, acide crayeux aëriforme) entziehe und zweitens die verlorene Menge zum Atmen vorzüglich taugender oder dephlogistisierter Luft wieder zufüge. Notwendigerweise müsse der Atemprozeß das Umgekehrte dieser beiden Stufen bedeuten, wobei zwei Möglichkeiten der Erklärung sich ergäben: entweder werde der atembare Teil der Luft beim Durchgange durch die Lungen in luftförmige Kreidensäure (CO_2) verwandelt, oder aber es finde dort lediglich ein Austausch der eingeatmeten heilsamen Luft gegen ein ungefähr gleiches Volum dieser Kreidensäure statt. Wenn die Erfahrung zwischen diesen beiden Schlußfolgerungen noch keine Entscheidung gestatte, so spreche für die erstere Möglichkeit der Umstand, daß die vorzüglich zum Atmen taugliche Luft durch einen Zusatz von Kohlenstaub ganz und gar

in luftförmige Kreidensäure verwandelt werden könnte, wogegen die zweite Ansicht darin eine Stütze finde, daß viele Stoffe durch ihre Verbindung mit der atembaren Luft eine rote Farbe erhielten, wie z. B. Quecksilberkalk, Mennige und Colcothar (Totenkopf). Es ließe sich nun aus der roten Farbe des Blutes vielleicht schließen, daß genau so wie beim Quecksilberkalke und der Mennige die Röte des Blutes von der Verbindung der vorzüglich zum Atmen tauglichen Luft oder „von der Verbindung des Grundteils, der vorzüglich zum Atmen tauglichen Luft“ [65]) herrühre.

Ob nun beim Atemprozeß der eine oder der andere Vorgang tatsächlich stattfinde oder aber, wie Lavoisier eher anzunehmen geneigt ist, beides zugleich erfolge: als Tatsachen seien erwiesen, daß durch das Atmen nur der reine, vorzüglich zum Atmen taugliche Anteil der atmosphärischen Luft in Reaktion gezogen werde, wogegen der stickluftige Teil als lediglich passiver Bestandteil die Lungen unvermindert und unangegriffen passiere; daß die Verkalkung von Metallen in einem gegebenen Volumen von Luft nur bis zur Erschöpfung des zum Atmen tauglichen Luftbestandteiles gehe; daß Tiere in einem abgeschlossenen Luftvolumen nach Aufnahme des größten Teiles jenes zum Atmen tauglichen Luftanteiles oder Umwandlung in luftförmige Kreidensäure und nach Hinterlassung des Luftrestes als Stickluft, zu Grunde gehen; und daß endlich die nach der Verkalkung der Metalle zurückbleibende Stickluft von der beim Atmen der Tiere restierenden Luft keineswegs verschieden sei, sofern nur die letztere von der luftförmigen Kreidensäure befreit werde.

Die Verfolgung der Arbeiten Lavoisiers bis zu diesem Zeitpunkte, die etwas eingehender zu besprechen nötig erschien, um ein Bild von der Arbeits- und Denkweise dieses Mannes zu gewinnen, zeigt nirgends, daß er bisher von der Phlogistontheorie Abstand genommen hätte. Erst in der 1777 erschienenen „Abhandlung von dem Verbrennen der Lichter, in der Luft des Dunstkreises und in der, vorzüglich zum Atmen tauglichen Luft“ [66]) erklärt er, daß er im Begriffe sei, „Stahls Lehre vom Brennbaren durch eine Reihe von Versuchen zu bestreiten“ [67]). Bedenkt man, daß Lavoisier seit 1765 sich mit der Chemie selbständig zu beschäftigen anfing, so ergibt sich, daß es doch eines, wenn auch verhältnismäßig sehr kurzen Zeitraumes von etwa 12 Jahren bedurfte, um in ihm ernsthafte Zweifel an den phlogistischen Lehren aufkommen zu lassen. Es ist also lediglich

Fiktion, wenn von den Lobrednern Lavoisiers[68]) mit großem Pathos der Glaube zu erwecken gesucht wird, daß Lavoisier von Anfang an sich die Aufgabe gestellt hätte, an Stelle des phlogistischen Lehrgebäudes ein neues zu errichten, als ein Forscher, der nie von den phlogistischen Lehren befangen gewesen sei. Ebensowenig plausibel erweist sich die Auffassung, daß Lavoisier darum zur Bezweiflung und Verwerfung der Phlogistontheorie geführt wurde, weil er „kein Chemiker" gewesen sei (Volhard)[13]).

Eine kurze Uebersicht über die Stellungnahme Lavoisiers zu der Phlogistontheorie im Laufe dieser 12 Jahre wird am deutlichsten zeigen, wie er, ursprünglich Phlogistiker, erst allmählich von diesem System abkam:

In seiner ersten, 1768 von der Akademie zu Paris gelesenen Abhandlung über die „Untersuchung des Gipses"[69]), spricht er von „dem Brennbaren (Phlogiston) der Kohlen oder der brenzlichten Oele des Holzes", ohne sich etwa zweifelnd über die Existenz des Phlogistons auszulassen.

In seinen Ausführungen (1772) über Elementarfeuer[70]) bemerkt er wohl, daß das Wesen des Phlogistons nicht völlig erkannt sei, doch läßt sich hieraus und aus den anderen Darlegungen auch nicht im entferntesten etwa eine Bestreitung der Existenz jenes Phlogistons herauslesen.

Seine Versuche zur „Verfrischung der Mennige in einem Flintenlaufe" [siehe oben S. 123] (1774) mittels Kohle lassen ihn (nachdem er nicht entscheiden will, ob die Kohle oder „kohlichten" Stoffe überhaupt dazu dienen, „wie die Schüler des Herrn Stahl meinen, den Metallen das verlorene Brennbare wieder zu geben," oder ob sie in die Zusammensetzung der „elastischen Flüssigkeit" [der entstandenen CO_2] eingehen) vermuten, daß die „hauptsächlichste Bestimmung der Kohle in allen kohlichten Stoffen, welche zu den Wiederherstellungen (Reduktionen) angewandt werden, die sein würde, der gebundenen elastischen Flüssigkeit das Brennbare (Phlogiston), das Feuerwesen, und zu gleicher Zeit die davon abhängende Schnellkraft wieder zu geben". Und er betont da weiter, daß „wie abstimmig diese Meinung auch von der Stahlschen zu sein scheinen mag", diese sich „doch vielleicht mit derselben vereinbaren" lasse. Man kann hieraus ersehen, daß er sich zur Zeit durchaus nicht so sicher fühlt, wenn er seine von der Stahlschen Theorie abweichende Erklärungsweise darlegt.

Im Jahre 1775 vertritt er noch durchaus den phlogistischen Standpunkt, wenn er in seiner „Abhandlung von der Beschaffenheit

des Grundstoffes, welcher sich mit den Metallen, während ihrer Verkalchung verbindet und ihr Gewicht vermehrt“ [49]) (siehe oben S. 130) von der Reduktion der Metallkalke spricht. Als diese Abhandlung 1778 in den Memoiren der Akademie für das Jahr 1774 gedruckt wurde, ist da, wie wir oben (S. 133) verfolgt haben, seine Anschauung mit Hilfe der bis dahin gewonnenen Erkenntnisse eine wesentlich andere. Man findet hier nicht mehr die Sätze und Ausdrücke, die in der ursprünglichen Fassung sich auf die Anerkennung des Phlogistons bezogen.

In seinen Ausführungen (siehe oben S. 134) über das Vorhandensein der Luft in der Salpetersäure [57]) (1776) meint er, daß bei der Reduktion des durch Salpetersäure verkalkten Quecksilbers durch bloßes Erhitzen, nichts für die Mitwirkung des Phlogistons spreche, wofern man nicht annehmen wolle, daß jenes zur Reduktion erforderliche Phlogiston durch die Gefäßwände gedrungen sei. Dies wäre aber ein Phlogiston, das schon älteren Ursprunges sei als das Stahlsche, da es auf den Grundstoff des Feuers zurückgehe. Hier ist Lavoisier, wie wir später (S. 156—158) sehen werden, erst nach Bayen zu dieser Erkenntnisstufe gelangt.

Jetzt erst schickt sich Lavoisier an [66]), die Stahlsche Phlogistontheorie zu bestreiten. In seiner „Abhandlung vom Verbrennen überhaupt“, die er im September 1777 verlas, erklärt er die Phlogistontheorie für „eine Lehrmeinung, eine willkürliche Voraussetzung, welche einige von den Erscheinungen, beim Verkalchen und Verbrennen, zwar erklärt, wenn man sie einmal angenommen hat“, doch glaubt er, daß „das Stahlsche Lehrgebäude bis auf seine Grundlage erschüttert werden“ [72]) wird, wenn er dieselben Erscheinungen auf entgegengesetzte Art, ohne Annahme eines Feuer- oder Phlogistonstoffes erklären könne. Nach seiner Anschauungsweise sei man vor allem nicht genötigt, „wie Stahl tat, zu behaupten, daß Körper, welche am Gewichte zunehmen, einen Teil ihrer Stoffe verlieren“ [73]). Er wiederholt jedoch hier, daß er nicht die Absicht habe an Stelle der Stahlschen Theorie „eine streng erwiesene Lehre, sondern nur eine Lehrmeinung an ihre Stelle zu setzen, welche ihm wahrscheinlicher, den Gesetzen der Natur gemäßer zu sein und nicht so gezwungene Erklärungen und wenigere Widersprüche zu begreifen scheine“ [74]). In seiner „Abhandlung von einem besonderen Verfahren, den Phosphor, ohne Verbrennen, in Phosphorsäure zu verwandeln“ [75]) (1780) gibt er zwar zu, daß die Verteidiger der Stahlschen Lehre für die Vorgänge bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phosphor eine andere „sehr annehmliche“ Erklärung hätten, und er ist „weit davon entfernt, zu behaupten,

daß sich diese Erklärung, bei dem damaligen Zustande der Kenntnisse, nicht behaupten ließe“ [76]), doch setze sie unbewiesene Tatsachen voraus. Im übrigen habe er mit seiner neuen Lehre nur zu zeigen versprochen, daß man bei der Erklärung der chemischen Erscheinungen von der Annahme eines besonderen Grundstoffes, des Stahlschen Phlogistons, absehen könne und er hoffe, daß er sein Versprechen auch erfüllen können werde.

Die Ansichten Lavoisiers hatten trotz ihrer Klarheit und ihrer experimentellen Beweisgründe zu dieser Zeit nicht vermocht, die Phlogistontheorie ins Wanken zu bringen. Nach seiner Theorie konnte man eben nur die Verbrennungs- und Verkalkungserscheinungen ohne die unbewiesene Annahme des Phlogistons ungezwungen erklären. Zudem konnte das neue System Lavoisiers über die Bildung der Metalllösungen in Säuren unter gleichzeitiger Entwicklung von brennbarer Luft nicht so befriedigenden Aufschluß geben als die Phlogistontheorie. Man wußte, daß in allen Lösungen von Metallen in Säuren das verkalkte Metall mit der betreffenden Säure sich verbindet. Darüber herrschte durchaus kein Zweifel. Woher erhielten nun die Metalle den zu ihrer Verkalkung erforderlichen Sauerstoff und ferner, woher stammte der beim Auflösen sich entwickelnde Wasserstoff? Die Neo-Stahlianer erklärten das leicht, da für sie das Phlogiston mit dem Wasserstoff identisch war. Nach ihrer Anschauung waren Metallkalk und Wasserstoff-Phlogiston die Bestandteile der Metalle, beim Auflösen sollte einfach das Phlogiston entweichen und als brennbare Luft in Erscheinung treten. Lavoisier wußte wohl, daß diese Erklärung irrig sein mußte, da der Metallkalk schwerer ist als das aus ihm darstellbare Metall, doch vermochte er ebensowenig diese Erscheinungen in anderer Weise zu begreifen. Dazu bedurfte es erst der Erkenntnis über die Zusammensetzung des Wassers.

Lavoisier war im Sinne seiner Anschauung, daß bei jeder Verbrennung „der verbrannte Körper durch Zusatz des Stoffes, welcher sein Gewicht vermehrt, zu einer Säure werde“ [77]), der Ansicht, daß auch bei Verbrennung der aus wässerigen Säuren mit Metallen entwickelten brennbaren Luft eine Säure entstehen müsse. Seine (zur Feststellung der hierbei auftretenden Verbrennungsprodukte) im Herbst des Jahres 1777 und weiter im Winter 1781/82 unternommenen Versuche verliefen jedoch, da er zur Bindung der Verbrennungsprodukte Wasser und wässerige Lösungen alkalischer Stoffe anwandte, resultatlos.

Warltire, ein Verwandter Priestleys, der schon 1777 beobachtet hatte, daß in einem mit Wasser abgesperrten Luftraume ver-

brennende „brennbare Luft“ (Wasserstoff) nach dem Erlöschen Nebel zeigte, fand 1781 bei (gemeinschaftlich mit Priestley unternommenen) Explosionsversuchen von Wasserstoff-Luftgemischen, in geschlossenen Kupfer-, besonders aber Glasgefäßen, an der Innenwandung stets Feuchtigkeit, ein Umstand, der ihn in seiner schon lange vertretenen Ansicht bestärkte, daß gewöhnliche Luft infolge ihrer Phlogistisierung ihre Feuchtigkeit niederschlage. Bei diesen Versuchen fand Warltire Abnahmen der geschlossenen Gefäße an Gewicht, was er auf die bei der Explosion entweichende Wärme zurückführen zu müssen glaubte. In demselben Jahre wiederholte Cavendish diese Explosionsversuche, wobei er viel größere Glasgefäße verwendete. Er konnte jedoch keine Gewichtsänderung konstatieren. Er fand vielmehr beim Verbrennen von 500000 Grain „brennbarer Luft“ mit der $2\frac{1}{2}$fachen Menge gewöhnlicher Luft und Durchleiten der Verbrennungsprodukte durch einen 8 Fuß langen und etwa $\frac{3}{4}$ Zoll im Durchmesser zeigenden Glaszylinder mehr als 135 Grain reines Wasser, woraus er folgert, daß die gesamte brennbare Luft und etwa $\frac{1}{5}$ der gewöhnlichen Luft in reines Wasser umgewandelt würden. Cavendish veröffentlichte diese Versuche in seinen „Untersuchungen über die Luft“ in den „Philosophical Transactions“ von 1784.

Im Verlaufe seiner interessanten Ausführungen gibt er hier an: „Im letzten Sommer (1781) teilte einer meiner Freunde (Charles Blagden) Herrn Lavoisier diese Versuche und die aus denselben gezogenen Schlüsse mit, nämlich daß dephlogistisierte Luft Wasser sei, dem das Phlogiston entzogen wurde. Lavoisier war damals weit davon entfernt, diese Anschauung für richtig zu halten. Er konnte sich, bevor er die Versuche selbst wiederholt hatte, nur schwer zu dem Glauben entschließen, daß zwei Luftarten in ihrer ganzen Menge in Wasser übergeführt werden können“ [78]). Tatsächlich hatte auch Blagden bei einem Besuche in Paris im Juni 1783 den Mitgliedern der Pariser Akademie, unter ihnen auch Lavoisier, von dieser Entdeckung Mitteilung gemacht.

Die Raschheit und Sicherheit, mit der Lavoisier von dieser Mitteilung Nutzen zu ziehen weiß, ist in gleicher Weise für seinen Scharfblick wie für die Skrupellosigkeit, mit der er die Entdeckungen anderer für sich in Anspruch nahm, charakteristisch. Auf Aufforderung der Akademie wiederholte Lavoisier in Gemeinschaft mit Laplace am 24. Juni 1783 den (ihm eben bekannt gewordenen) Versuch Cavendishs in seiner Wohnung. Wenige Tage darauf teilte Laplace Deluc in einem Briefe [79]) nach Genf mit, daß sie bei der Wieder-

holung des Cavendishschen Versuches der Umwandlung von Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser noch nicht wüßten, ob das Gewicht des erhaltenen Wassers dem der beiden Gase entspräche. „Dieser Versuch muß mit der größten Aufmerksamkeit wiederholt werden, denn er scheint mir von der allergrößten Wichtigkeit zu sein“ [80]).

Ueber die erhaltenen Resultate machte Lavoisier am 12. November 1783 in der öffentlichen Vorlesung Mitteilung. Im Dezemberheft des von Rozier herausgegebenen „Journal sur la Physique“ [81]) erschien hiervon ein Auszug, woraus deutlich zu ersehen ist, daß die Versuche angestellt worden waren, um die Versuche von Cavendish zu verifizieren. Die bei der Verbrennung von Wasserstoff-Sauerstoff erhaltenen 5 gros Wasser entsprächen ungefähr dem Gewicht der beiden vereinigten Luftarten, und es sei schwer, den Gedanken zurückzuweisen, daß bei diesem Versuche Wasser künstlich dargestellt worden sei, und daß die Bestandteile dieser Flüssigkeit brennbare und dephlogistisierte Luft seien, wenn man von der bei der Verbrennung frei gewordenen Feuermenge absehe.

Wie stellt nun Lavoisier die Sachlage dar? Sein Bericht über diese Versuche erschien 1784 in den für das Jahr 1781 gedruckten Memoiren der Akademie [82]), wo bemerkt ist, daß diese Abhandlung bei der öffentlichen Versammlung Martini 1783 verlesen wäre und nachher einige Zusätze in Bezug auf die Versuche Meusniers [83]) gemacht worden seien. Lavoisier will sich, „weil man über den ersten Entdecker Zweifel gemacht hat“, wer gefunden, daß sich als Resultat aus der Verbrennung der Lebensluft und brennbaren Luft Wasser bildet, „in die Folge der Versuche, die ihn darauf gebracht haben, genauer einlassen“ [84]). Im September 1777, wo er von den Versuchen Macquers (Dictionn. d. Chim., 2. Aufl., Art. Brennbare Luft) aus dem Jahre 1776 oder 1777 (der auf einer in die Flamme brennenden Wasserstoffs gehaltenen Porzellantasse Wasser beobachtet habe) noch nichts gewußt hätte, sei er zur Berichtigung der Ansicht Bucquets, wonach beim Verbrennen von Wasserstoff fixe Luft entstehen solle, auf solche Verbrennungsversuche geführt worden. Die Bildung von fixer Luft habe er mit Kalkwasser nicht feststellen können. Beim Wiederaufnehmen dieser Versuche im Winter 1781/82 sei es mit destilliertem, schwach alkalisch gemachtem Wasser nicht möglich gewesen, in dem Verbrennungsprodukte der brennbaren Luft eine Spur von Säure nachzuweisen, was ihn umsomehr in Verwunderung setze, als er erfahren hätte, daß bei jedem Verbrennen eine Säure entstehe (aus verbranntem Schwefel z. B. Vitriolsäure, aus Phosphor Phosphor-

säure, aus Kohlen fixe Luft), und ebenso hätte nach seiner festen Vermutung analog durch das Verbrennen der brennbaren Luft gleichfalls eine Säure entstehen müssen. Bei diesen in geschlossenen Gefäßen vorgenommenen Versuchen sei eigentlich kein Verlust zu beobachten, nur der Stoff des Feuers, der Wärme und des Lichtes vermöchte durch die Poren der Gefäße zu dringen, die beiden Luftarten, brennbare und Lebensluft, könnten jedoch als schwere Körper nicht verschwinden. Es sei darum nötig gewesen, die Versuche genauer und im großen anzustellen.

„Den 24. Juni 1783 machten Herr de la Place und ich diesen Versuch in Gegenwart der Herren le Roi, de Vandermonde, verschiedener Akademisten und Hrn. Blagden, jetzt Sekretär der königl. Societät in London. Dieser letztere berichtete uns, Herr Cavendish habe schon in London versucht, brennbare Luft mit Lebensluft in verschlossenen Gefäßen zu verbrennen und habe eine beträchtliche Menge Wasser bekommen“ [85]).

Lavoisier stellt hier die Verhältnisse fast überzeugend so dar, als ob er lediglich in Konsequenz früherer Versuche zu dem Experimente über die Synthese des Wassers gekommen sei. Abgesehen von den oben angeführten gegenteiligen Angaben, beweist ein wahrscheinlich zu Ende des Jahres 1785 geschriebener, 1786 publizierter Brief Blagdens an Crell [86]), direkt, daß „Lavoisier (anstatt auf die Entdeckung durch die Verfolgung der Versuche geleitet zu werden, die er und Herr Bucquet im Jahre 1777 anzustellen anfingen) bewogen wurde, von neuem dergleichen Versuche anzustellen, bloß durch die Nachrichten, die er von mir — Blagden — und unseren — Cavendishs und Priestleys — englischen Versuchen erhielt, und daß er wirklich nichts entdeckte, was ihm nicht vorher, als schon in England ausgemacht und erwiesen, angezeigt war.“ Dieser, lange vor Lavoisiers Tod veröffentlichte Brief blieb in seinen Angaben völlig unwidersprochen. Weder Lavoisier noch irgend ein anderer der hier in Betracht kommenden Beteiligten versuchte eine Widerlegung.

Ueberhaupt hat Lavoisier niemals selbst die Gewichtsverhältnisse bei der Verbrennung von Wasserstoff-Sauerstoff genau festzustellen vermocht. In seiner erwähnten „Abhandlung über die Zerlegung des Wassers“ erklärt er selbst, daß es ihm und Laplace nicht möglich war, die genaue Menge der Luftarten, die verbraucht worden sei, wegen der Undichtheit der aus den Gasbehältern in die Verbrennungsglocke führenden ledernen Röhren zu bestimmen. „Der Satz, daß das Ganze den Teilen gleich sei, gilt aber sowohl in der

Physik als Geometrie; nun haben wir aber in diesem Versuche nichts als reines Wasser ohne Rückbleibsel bekommen, und glauben also recht zu haben, wenn wir behaupten, das Gewicht sei dem Gewichte der beiden Luftarten zusammengenommen gleich gewesen“ [87]). Man sieht, daß er zunächst in seinen Schlüssen sehr vorsichtig ist, auch wenn er gleich weiter sagt: „Da der Versuch, den ich eben erzählt habe, sehr bekannt geworden war, so berichtete ich ihn den anderen Tag — den 25. Juni 1783 — der Akademie und zweifelte nicht, den Schluß daraus ziehen zu können, das Wasser sei keine einfache Substanz, sondern das Schwere derselben bestehe aus Lebensluft und brennbarer Luft.“ Als nun aber von mehreren anderen Forschern die Gewichtsverhältnisse genauer und übereinstimmender gefunden werden und seine eigenen Versuche über die Analyse des Wassers immer mehr sich den erwarteten und tatsächlichen Verhältnissen anpassen, behauptet er nun, daß er selbst die Gewichtsmengen des Wassers als gleich der gegebenen Gewichtsmenge von Wasserstoff und Sauerstoff mit Sicherheit gefunden habe. Mit einem neuen Apparate will er diese Arbeit wohl wieder aufnehmen, um sich selbst nachträglich von der Gewichtsgleichheit zu überzeugen. Wie Georg W. A. Kahlbaum nachgewiesen [88]), hat aber Lavoisier mit seinem verbesserten Apparate gar keinen Versuch ausgeführt, und so ist lediglich der Wunsch für die Tat genommen, wenn Lavoisier in seinem „Traité elementaire“ behauptet, daß er die Versuche ausgeführt habe und daß er die Versuchsdetails bald veröffentlichen werde. „Lavoisier hat niemals eine exakte Bestimmung der Gewichtsverhältnisse bei der Zusammensetzung des Wassers, zum mindesten in einem einzigen Versuche nicht, ausgeführt“ [89]).

Wie wenig genau Lavoisier es mit historischen Tatsachen nimmt, geht auch aus jener Stelle [87]) hervor, wo er angibt, daß er bereits am 25. Juni 1783 morgens der Akademie über seine aus den Versuchen am vorhergehenden Tage gezogenen Schlußfolgerungen berichtet habe, wonach die Gewichtsverhältnisse der verbrannten Gase zu dem entstandenen Wasser mit einiger Sicherheit festgestellt worden seien. Erinnern wir uns dagegen, daß noch am 28. Juni Laplace an Deluc berichtete [79]), daß sie noch nicht wüßten, ob das Gewicht des erhaltenen Wassers dem der beiden Gase entspreche, und daß der Versuch mit der größten Aufmerksamkeit wiederholt werden müßte.

Mit dem ihm eigenen scharfen Blicke erkannte Lavoisier sofort, daß die Erkenntnis über die zusammengesetzte Natur des Wassers

seinem Lehrgebäude als wesentlichste Stütze dienen werde. Seine Theorie erhielt den letzten und wichtigsten Ausbau und erwies sich in allen ihren Teilen als fest begründet. Nur nach der Entdeckung über die Zusammensetzung des Wassers war es ihm möglich, alle chemischen Vorgänge ohne Annahme eines Phlogistons zu erklären. Lavoisier konnte nunmehr mit größerem Erfolge das Wasserstoff-Phlogiston bekämpfen, denn es war ihm nun ein leichtes zu beweisen, daß in fast allen Fällen die Entbindung von Wasserstoff mit einer gleichzeitigen Wasserzersetzung verbunden war.

Seine Angriffe gegen die Phlogistontheorie nehmen nun einen anderen Charakter an. So bemerkt er in einer „Allgemeine Betrachtungen über die Auflösung der Metalle in den Säuren“[90]) betitelten Abhandlung, die in den Memoiren (für 1782) im Jahre 1785 erschien, jedoch bei dem Umstande, daß darin auf die Zusammensetzung des Wassers Bezug genommen ist, keinesfalls vor 1783 verfaßt sein kann, folgendes: „Man wird sich vielleicht verwundern, daß ich in allen Abhandlungen, die ich seit einigen Jahren der Akademie mitgeteilt habe, wie auch in den jetzigen mich des Wortes Phlogiston noch nicht ein einziges Mal bedient habe. Wer sich erinnert, was ich darüber in meiner Abhandlung über das Verbrennen (Mem. de l'Ac. a. 1777, S. 592) gesagt habe, wird leicht die Ursache erraten, mir scheint nämlich die Existenz dieses Körpers ganz und gar hypothetisch. Dieses Wesen, das Stahl zuerst in die Chemie einführte, hat nicht Licht hineingebracht, sondern vielmehr eine dunkle und unverständliche Wissenschaft für diejenigen daraus gemacht, die sich damit nicht besonders beschäftigen wollen. Das Phlogiston ist der Deus ex machina der Metaphysiker, ein Wesen, das alles erklärt und eigentlich nichts erklärt, dem man wechselweise entgegengesetzte Eigenschaften gibt. Doch ich werde in besonderen Abhandlungen auf diesen Gegenstand zurückkommen und mich genau auf alles einlassen, was mir nötig scheint, um zu zeigen, daß die Existenz des Phlogistons gar nicht bewiesen ist, und daß man ohne es alle Erscheinungen in der Physik und Chemie erklären kann. Was ich aber hierüber zu sagen habe, ist noch nicht völlig reif, und vorher muß ich Rechenschaft von meinen Untersuchungen über die Verwandtschaften des Sauerstoffs mit verschiedenen Substanzen geben“[91]).

Am schärfsten und gefestigtsten geht Lavoisier gegen die phlogistische Lehre in seinen „Bemerkungen über das Phlogiston. Eine Entwicklung der 1777 bekannt gemachten Theorie des Verbrennens und Verkalkens“[92]) vor, einer Abhandlung, die in den Me-

moiren der Pariser Akademie für 1783 im Jahre 1786 erschien. Ob dieselbe überhaupt vor der Akademie gelesen worden ist und wann das etwa geschah, läßt sich mangels sicherer Angaben nicht feststellen. Man ist geneigt, mit Kahlbaum-Hoffmann[93]) anzunehmen, daß sie unter keinen Bedingungen vor 1785 geschrieben worden ist, da sie die Erkenntnis der zusammengesetzten Natur des Wassers durchaus voraussetzt. In diesen seinen Ausführungen, die in jeder Hinsicht außerordentlich klar und logisch sind, bemerkt Lavoisier in dem Bewußtsein, daß sein Vorstoß gegen die althergebrachten Ansichten auf Widerspruch stoßen und erst nach Ueberwindung vieler Schwierigkeiten zur Geltung gelangen werde, gleich zu Anfang: „Ich bitte meine Leser, wenn sie diese Abhandlung zu lesen anfangen, sich so viel als möglich von allen Vorurteilen los zu machen, um die Erscheinungen zu sehen, die sich ihnen darstellen, alles zu verbannen, was Raisonnement hineingelegt hat, sich in die Zeiten vor Stahl zu versetzen und auf einige Zeit, wenn möglich, zu vergessen, daß seine Theorie jemals existiert hat“[94]). Stahl, der „sich nie durch sein System die Ehre verdient haben würde, ein Patriarch der Chemie zu werden, und eine Art von Revolution in dieser Wissenschaft zu bewirken“, wenn er bei der Ansicht stehen geblieben wäre, daß brennbare Körper infolge eines Gehaltes an einem brennbaren Stoffe verbrannten, Stahl habe zwei wichtige Entdeckungen gemacht, die von jedem System und jeder Hypothese unabhängig seien und ewige Wahrheiten bleiben werden, erstens daß die Metalle brennbare Körper seien und daß das Verkalken alle Erscheinungen des Verbrennens zeige, und zweitens, was noch wichtiger sei, daß die Eigenschaft zu verbrennen oder entzündbar zu sein, von einem auf den anderen Körper übertragen werden könne. Stahls Theorie über das Verkalken der Metalle und das Verbrennen überhaupt könne die schon seit alten Zeiten beobachtete, von Boyle bestätigte und zur Zeit als sicher festgestellte Tatsache, daß nämlich alle brennbaren Körper beim Verkalken und Verbrennen an Gewicht zunehmen, nicht erklären, umsoweniger als nach Stahl aus den Metallen bei ihrer Verkalkung und aus den brennbaren Körpern bei ihrer Verbrennung das Phlogiston, ein schwerer Körper, weggehe, und diese Stoffe somit an Gewicht nicht zunehmen, sondern verlieren müßten. Die Chemiker nach Stahl hätten diese Schwierigkeit so viel als möglich vor sich selbst zu verheimlichen gesucht. Macquer habe in der ersten Ausgabe seines chemischen Wörterbuches[95]) von dieser Tatsache kein Wort erwähnt, geschweige vielleicht versucht, sie zu erklären. Baumé[96]),

dessen Chemie kurz nachher erschienen sei, habe den Widerspruch zwischen der Theorie und den Tatsachen sehr wohl gefühlt und dabei aber den Mut gehabt, eine Verbesserung des Stahlschen Systems vorzunehmen. In jener Zeit, als Baumé mit der Abfassung und dem Drucke seiner Chemie beschäftigt gewesen wäre, habe ihn selbst (Lavoisier) ein bei allen Metallreduktionen wahrnehmbarer Umstand, daß nämlich in dem Augenblicke der eintretenden Reduktion von Metallkalken ein beträchtliches Aufbrausen erfolge, zu Untersuchungen über diesen Gegenstand geführt. Er sei zur natürlichen Schlußfolgerung gelangt, daß sich bei diesem Vorgange ein Gas[97]) entwickeln müsse, das er in einem Apparate zu sammeln und aufzufangen versucht habe. Im November 1772 hätte er in einer Schrift an die Akademie gezeigt, daß bei der Reduktion der Mennige, d. h. in dem Zustande, wo sie in Blei übergehe, eine große Menge elastischer Flüssigkeit entstehe, die der völlig ähnlich sei, welche man aus der Kreide, der Kalkerde, den aufbrausenden Alkalien, den gärenden Körpern u. s. w. erhalte.

Diese neuen Tatsachen wären im Widerspruche mit Stahls und Baumés Systeme gewesen. Durch Modifikationen hätten Macquer und noch viele andere es versucht, die Stahlsche Phlogistontheorie derart zu gestalten, daß sie zur Erklärung der widersprechenden Erscheinungen ausreichend erschien. Jedoch wäre durch diese Chemiker aus dem Phlogiston ein unbestimmtes principium gemacht worden, das nicht strenge definiert werden könne und somit zu allen Erklärungen passe, zu welchen man es gerade benötige. „Bald ist es ein schwerer Grundstoff, bald nicht, bald ist es freies Feuer, bald Feuer mit erdigem Grundstoffe verbunden, bald geht es durch die Poren der Gefäße, bald kann es sie nicht durchdringen, es erklärt zugleich die Kaustizität und die Milde, Durchsichtigkeit und Undurchsichtigkeit, die Farben und Farbenlosigkeit. Es ist ein Proteus, der seine Gestalt jeden Augenblick verändert“[98]).

Es wäre darum Zeit — fährt Lavoisier in seinen kritischen Darlegungen fort — die Chemie auf eine genauere Basis des Raisonnements zurückzuführen, Tatsachen und Beobachtungen von dem Systematischen und Hypothetischen zu scheiden und die Grenze anzugeben, zu der die chemischen Kenntnisse zur Zeit gekommen wären, damit die späteren Chemiker in der Folge von diesem Punkte ausgehen und sicher zur Beförderung der Wissenschaft fortschreiten könnten. Nach längeren Ausführungen über seine im Widerspruche mit der Phlogistontheorie stehenden Versuche kommt er dann am

Schlusse zu dem zusammenfassenden Rückblick: „Ich wollte in dieser Abhandlung nur eine neue Entwicklung von meiner Theorie des Verbrennens, die ich 1777 herausgegeben habe, vorlegen. Ich wollte zeigen, daß Stahls Phlogiston ein Wesen der Einbildung ist, dessen Existenz in den Metallen, dem Schwefel, dem Phosphor, in allen brennbaren Körpern bloß nach Belieben angenommen ist, daß alle Erscheinungen des Verbrennens und Verkalkens sich einfacher und leichter ohne Phlogiston als mit dem Phlogiston erklären lassen. Ich erwarte nicht, daß meine Gedanken auf einmal sollen angenommen werden, der menschliche Geist gewöhnt sich an eine Methode zu sehen, und diejenigen, welche die Natur aus einem gewissen Gesichtspunkte während einer Zeit ihres Lebens angesehen haben, finden sich nur mit Mühe in neue Ideen. Die Zeit muß meine Meinungen bestätigen oder widerlegen, unterdessen bemerke ich mit vieler Zufriedenheit, daß junge Leute, welche die Wissenschaft ohne Vorurteil studieren, Mathematiker und Physiker, die noch zu den chemischen Wahrheiten einen unbefangenen Geist mitbringen, nicht mehr an das Phlogiston im Stahlschen Sinne des Wortes glauben, und diese ganze Lehre für eine mehr verwirrende als nützliche Grundlage ansehen, um darauf die Chemie fortzubauen“[99]).

Diese zum besseren Verständnis in ihrer Ausführlichkeit wiedergegebenen Worte sind als das von Lavoisier über die Phlogistontheorie ausgesprochene Verdammungsurteil zu betrachten. Das Lavoisiersche System führte nun die Bezeichnung als „Antiphlogistische Hypothese“, wie es Kirwan[100]), der englisch-irische Chemiker, 1787 benannt hatte. Die Anhänger Lavoisiers hatte Sage[101]) (wahrscheinlich schon vor Kirwan) als „Antiphlogistiker“ bezeichnet. Das Todesurteil vollstreckte Lavoisier — um im Bilde zu bleiben — in einem förmlichen Autodafé über das Phlogiston. Dieser eigenartige und höchst sonderbare Vorgang ist von einem „Herrn von E** in Paris“ an den Herausgeber der Chemischen Annalen, Lorenz Crell, in einem Briefe[102]) vom Jahre 1789 beschrieben: „Ich habe hier ein besonderes Schauspiel erlebt, was mir, als einem Deutschen, sehr unerwartet war und ungemein auffiel. Ich sah den berühmten Herrn Lavoisier im Arsenal ein förmliches Autodafé über das Phlogiston halten, worin seine Gattin (die wirklich viele Kenntnisse in der Chemie hat und verschiedene chemische Schriften übersetzte) die Opferpriesterin machte, Stahl zur Verteidigung desselben als Advocatus diaboli erschien, wo bei allem dem aber doch das arme Phlogiston, auf Anklage des Oxygens, zuletzt

verbrannt wurde. Halten Sie dies nicht für eine scherzhafte Erfindung von mir; alles ist buchstäblich wahr. Ob nunmehr denn die Sache des Phlogistons unwiderruflich verloren sei, oder was ich sonst dabei dachte, darum fragen Sie mich nicht: aber das gestehe ich gern, ich freue mich, daß die Szene nicht in meinem Vaterlande war."

Lavoisier fühlte sich 1789, zu jener Zeit als er die Komödie des Phlogiston-Autodafés auszuführen sich bemüßigt fand, in seinen Lehren fest begründet, denn in seinem „Traité elementaire de Chimie"[103]) hatte er ein harmonisch abgerundetes System der wissenschaftlichen Welt vorlegen können. Es gelangte bald zur Anerkennung, wenn sich auch viele eingefleischte Phlogistiker heftig gegen die Annahme dieser Lehren sträubten. Ihre Gegengründe erwiesen sich aber wenig stichhaltig, soweit sie nicht an die schwächste Stelle des Lavoisierschen Systems, seine Achillesferse, anknüpften: an die Frage über die Natur der Wärme und des Lichtstoffes und ihrer Rolle bei chemischen Vorgängen. Lavoisier äußerte über die Natur des Wärmestoffes schwankende und unsichere Ansichten, je nachdem es für die jeweilige Erklärung eines Vorganges vorteilhafter erschien. Indem er erklärt[104]), daß die Entstehung gasförmiger Körper sich nur schwer ohne Annahme eines „reellen materiellen" Wärmestoffes, „Calorique", verstehen lasse, sagt er von demselben „Calorique": „Unabhängig davon, daß dieser Ausdruck „Calorique" gut in unser System hineinpaßt, so bietet er noch einen anderen Vorteil, nämlich dadurch, daß er sich allen möglichen Meinungen anpaßt, weil, rigoros gesprochen, wir nicht einmal gezwungen sind, anzunehmen, daß das Calorique ein wirklicher Stoff sei, sondern daß er die irgendwie geartete Ursache sei, welche die Molekeln der Stoffe auseinander treibt, man sich also die Tatsache in einer abstrakten mathematischen Weise vorstellen kann." Ueber die Natur des Lichtes ist er der Ansicht, daß es eine Modifikation des „Caloriques" oder umgekehrt sei, daß sich aber bei dem dermaligen Zustande der Wissenschaft nichts sagen lasse.

Ebenso widerspruchsvoll, wie Lavoisier den Wärmestoff bald als „reellen materiellen Stoff", bald als „Ursache, welche die Molekeln der Stoffe auseinander treibt" betrachtet, sind auch seine Ansichten über die Entstehung der Gasarten mit Hilfe des Wärmestoffes. Nach ihm ist einmal jede Gasart aus „Calorique", als einer Art imponderablem Lösungsmittel, und aus dem wägbaren Grundbestandteile, seiner Base, zusammengesetzt[105]), ein anderes Mal aber führt er aus, daß jenes „Calorique" nicht nur alle Körper von allen Seiten umgebe,

sondern auch die zwischen den Molekeln befindlichen Zwischenräume ausfülle.

Wegen ihrer Imponderabilität konnte Lavoisier die mit Wärme- und Lichterscheinungen verbundenen chemischen Vorgänge nicht einwandfrei erklären. Unumstößlich fest stand für ihn aber das Stofferhaltungsprinzip, das wir heute das Gesetz der Erhaltung des Stoffes nennen, wiewohl er es nirgends in seinen Schriften präzise oder annähernd prägnant zum Ausdruck gebracht hat. Ansätze zu einer deutlichen und bewußten Aufstellung dieses Gesetzes finden sich jedoch in einigen seiner Arbeiten. Schon im Anfange seiner Beschäftigung mit chemischen Fragen, in seiner Untersuchung über die Umwandlungsmöglichkeit von Wasser in Erde, findet er es als das sicherste Mittel, die Versuche in hermetisch geschlossenen Gefäßen zu machen „und dabei eine genaue Rechnung von dem Gewichte des Gefäßes und des zu diesem Versuche angewandten Wassers zu führen; denn wenn es das Feuerwesen wäre, so durch das Glas ging und sich mit dem Wasser verband, so müßte sich nach vielen Uebertreibungen ein Zuwachs am Gewichte der Stoffe zusammen, das ist des Wassers, der Erde und des Gefäßes zusammengenommen, finden. Die Naturkundigen wissen nämlich, daß das Feuerwesen (matière du feu) das Gewicht der Körper vermehrt, in welchen es eine Verbindung eingeht", und „dies" — meint er — „durfte aber nicht geschehen, wenn die Erde auf Kosten des Wassers oder des Gefäßes erzeugt ward, sondern alsdann mußte sich notwendig an einem oder dem anderen dieser beiden Stoffe eine Abnahme am Gewicht ergeben und diese Abnahme mußte genau der Menge der abgeschiedenen Erde gleich sein"[106]).

Wenn Lavoisier in seinen „Allgemeinen Betrachtungen über die Auflösung der Metalle in den Säuren" zwar erklärt, daß es bis dahin noch weit sei, „eine mathematische Genauigkeit in die Chemie bringen zu können", so glaubt er doch am besten die Metallverkalkung durch Säuren und auf deren Unkosten durch die Beweiserbringung zeigen zu können, daß z. B. Salpetersäure beim Auflösen von Metallen darin nach entsprechender Zersetzung eine Portion Sauerstoff verliert und die Metalle um eben so viel an Gewicht zunehmen, und ferner die Analogie der nassen und trockenen Verkalkung dadurch, daß er die Identität des der Säure entrissenen und mit dem Metalle sich verbindenden Stoffes mit dem Sauerstoffe feststellt.

Wenn wir von der Fassung dieses Gedankens (in der oben, S. 146—147, verfolgten Abhandlung über die Zusammensetzung des Wassers vom Jahre 1781): „Da aber in der Physik nicht weniger als

in der Geometrie der Satz gilt, daß das Ganze gleich ist seinen Teilen u. s. w.", absehen, so dürfte sie am allgemeinsten in dem 13. Abschnitt seines „Traité élémentaire de Chimie" zum Ausdrucke gebracht sein, wo er „Von der Zerlegung der oxydierten Pflanzenstoffe vermittels der weinichten Gärung" (Vergärung von Traubenmost, Zucker) spricht. Die Operation der Gärung sei eine der auffallendsten und außerordentlichsten, die die Chemie zeige. Es müsse hierbei untersucht werden, 1. woher das kohlensaure Gas, welches frei werde, 2. woher der erzeugte Alkohol komme, und 3. wie ein süßer Stoff (Zucker) sich in solcher Weise in zwei verschiedene Stoffe umwandeln könne, wovon der eine brennbar und der andere äußerst unverbrennlich sei. Um Gewißheit über diese Fragen zu erlangen, hätte man zuerst die Analyse der Natur des gärungsfähigen Stoffes und die Produkte der Gärung genau kennen müssen, „denn nichts wird weder in den Operationen der Kunst, noch in jenen der Natur erschaffen, und man kann als Grundsatz annehmen, daß in jeder Operation eine gleiche Menge Stoff vor und nach derselben da sei; daß die Eigenschaft und die Menge der Bestandteile eben dieselbe bleibe, und daß nur Abänderungen und Modifikationen entstehen." Er fährt dann fort: „Auf diesem Grundsatze beruht die Kunst, Versuche in der Chemie zu machen: man muß bei allen eine wahre Gleichheit oder Gleichförmigkeit, zwischen den Bestandteilen des Körpers, den man untersucht, und denen, die man durch die Zerlegung nur aus demselben herauszieht, voraussetzen. Da nun der Traubenmost kohlensaures Gas und Alkohol gibt, so kann ich sagen, daß der Traubenmost = der Kohlensäure + Alkohol ist."

Lavoisier hat hier, im Vorbeigehen, das Gesetz der Erhaltung des Stoffes ziemlich klar ausgesprochen. Wir werden später (S. 162) sehen, daß Lomonossow ihm hierin zuvorgekommen ist.

Lavoisier hatte nun die Phlogistontheorie beseitigt. Ein neuer Geist war in die Chemie eingezogen. Es stellte sich für Lavoisier und seine französischen Anhänger (u. a. sind Fourcroy, Berthollet, Guyton de Morveau als bedeutendste zu nennen) die Notwendigkeit einer neuen chemischen Nomenklatur heraus. Vollends den Anstoß hierzu gab die als Folge von Diderots und d'Alemberts „Encyclopédie ou dictionnaire raisonnée des sciences, des arts et métiers" (1751—1772) 1782 erschienene „Encyclopédie métodique par ordre de matières", deren von Guyton de Morveau bearbeiteter

chemischer Teil im Jahre 1786 unter dem besonderen Titel: „Encyclopédie methodique de chimie" herausgegeben wurde. Tatsächlich entstand nun eine neue Nomenklatur, die im Jahre 1787 als „Méthode de nomenclature chimique par Fourcroy, Lavoisier, Guyton de Morveau et Berthollet"[107]) der Akademie vorgelegt wurde.

Durch diese Wendung war die Sache Lavoisiers die der französischen Chemiker geworden. Es erhielt durch diese Nomenklaturaufstellung den Anschein, als ob Lavoisier an der Begründung und dem Aufbau des antiphlogistischen Lehrgebäudes nur beteiligt gewesen sei. Und es ist höchst charakteristisch, daß derselbe Lavoisier, der ohne jede Skrupel sich die Entdeckungen anderer aneignen wollte, gegen diese Verkleinerung seines Ruhmes in geharnischten Worten Stellung nimmt. In seinen „Details historiques sur la cause de l'augmentation de poids qu'acquièrent les substances metalliques, lorsqu'on les chauffe, pendant leur exposition à l'air"[108]) „rief er" — um mit Dumas[109]) zu reden — „in einer fast am Fuße des Blutgerüstes geschriebenen Reklamation aus": „Cette théorie n'est donc pas, comme je l'entends dire, la théorie des chimistes françois; elle est la mienne, et c'est une propriété que je réclame auprès de mes contemporains et de la postérité." Und das ist derselbe Lavoisier, der es sonst „mit historischen Wahrheiten nicht so genau nimmt"[110]).

Im vorhergehenden ist versucht worden, in großen Zügen ein Bild von der stufenweisen Entwicklung der Lavoisierschen Lehren zu geben. Die Genialität in dem Aufstellen neuer Prinzipien und Erfassen neuer Ideen, die hervorragende Kombinationsfähigkeit, mit der er eigene und von anderen gemachte Entdeckungen zu verknüpfen wußte, die Ausdauer bei der Verfolgung und Geltendmachung seiner Ansichten waren als lichtvolle Züge dieses Gemäldes einzutragen. Wenn man aber sein skrupelloses Verhalten gegenüber wichtigen Entdeckungen Anderer näher ins Auge faßt, so „fühlt man peinlich die Verpflichtung, in die Schilderung eines wissenschaftlichen Charakters, welcher so viel Licht bietet, auch die Schatten eintragen zu müssen, die leider nicht fehlen; die Geschichtschreibung legt jedoch diese Verpflichtung auf, und sich ihr entziehen, wäre gleichbedeutend damit zu schmälern, was anderen zukommt"[111]). Diese Verpflichtung erwächst uns auch bei der nun folgenden Betrachtung seiner namhaftesten Vorläufer.

III. Pierre Bayen.

Zur Zeit, als Lavoisier in seinen Ansichten über die Verbrennungs- und Verkalkungsvorgänge noch auf der Erkenntnisstufe stand, daß die „air fixe", „partie fixable", „la partie acide" (Kohlensäure) der Luft es sei, die sich mit den verbrennenden Stoffen bezw. verkalkenden Metallen verbinde, also zu Anfang des Jahres 1774, veröffentlichte der französische Militärapotheker Pierre Bayen[112]) in den Observations sur la Physique[113]) des Abbé Rozier, der damals alleinigen naturwissenschaftlichen Zeitschrift Frankreichs, eine Reihe von Untersuchungen über die mit und ohne Kohlezusatz vorgenommene Reduktion des Quecksilberkalkes zu Metall.

Die Abhandlung im Februarheft dieses Jahres[114]) enthält Beobachtungen über das Verhalten von Quecksilberkalk beim Erhitzen mit Schwefel. Bayen erhitzte die mit kaustischem Alkali aus salpetersaurer Quecksilberauflösung oder Sublimatlösung gefällten Niederschläge, mit Schwefelblumen vermengt, in kleinen Retorten auf dem Sandbade und beobachtete hierbei die fulminierende Wirkung. Mit flintenschußähnlichem Knalle explodierte die Retorte. Es entging Bayen keineswegs der Gehalt der Niederschläge an Säure der Lösung und an Fällungsmitteln, und er meinte darum ursprünglich, daß die Explosion in dem Salpetersäuregehalte des Quecksilberkalkes ihre Ursache habe. Dem widersprach jedoch die Tatsache, daß die aus der salpetersauren Lösung ausgefällten, ausgewaschenen, getrockneten und durch vorsichtiges Erwärmen von der anhaftenden Salpetersäure völlig befreiten Quecksilberkalke noch viel heftiger detonierten, ebenso wie die aus Sublimatlösung mit reinem Kalkwasser gefällten Niederschläge, die a priori keine Salpetersäure enthalten konnten. Die Detonation fand Bayen schwächer, wenn er die Mischung in einem eisernen Löffel über Feuer hielt. Er konnte hierbei die Bildung von Zinnober feststellen. Alle mit verschiedenen Fällungsmitteln von ihm erhaltenen Quecksilberniederschläge verhielten sich in Mischung mit Schwefel ebenso, auch das durch Lösen von Quecksilber in Salpetersäure, Eindampfen und vorsichtiges Erhitzen des Abdampfrückstandes bis zur völligen Vertreibung der Salpetersäure dargestellte rote Präzipitat. Er ist schließlich der Ansicht, daß die Explosion von der Verbindung des Quecksilbers mit dem Metalle herrühre.

Beim Erhitzen dieser Quecksilberniederschläge mit phlogistonhaltigen Stoffen beobachtet Bayen nun eine völlige Reduktion zu

Quecksilber. Die aus salpetersaurer Quecksilbersolution oder aus Sublimatlösung mit Kalkwasser erhaltenen Präzipitate erlitten sogar beim bloßen Erhitzen für sich, ohne jeden Zusatz von phlogistonhaltigen Stoffen eine Reduktion. Alle Quecksilberniederschläge wogen dabei bedeutend mehr als das durch die Reduktion erhaltene Quecksilber. Durch bloßes Erhitzen in Quecksilber übergehender Quecksilberkalk verliere $^1/_8$ seines ursprünglichen Gewichtes, Baumé habe eine solche Abnahme von $^1/_{10}$ gefunden.

Auf den Umstand, daß die Quecksilberniederschläge mehr wiegen, als das in ihnen enthaltene Quecksilber, ging Bayen bald darauf[115]), im April desselben Jahres, näher ein. Er ist der Ansicht, daß dies auf dem Gehalt der Niederschläge an anhaftenden Säureresten und Fällungsmitteln, teils aber auch auf der bis dahin unbekannten Ursache der Gewichtszunahme der Metalle bei ihrer Verkalkung beruhe. In Uebereinstimmung mit Lavoisier führt er die Gewichtszunahme auf die Fixierung einer elastischen Luftart, „un fluide élastique", zurück. Im Gegensatz zu Lavoisier verschließt er sich der Annahme, daß diese Luftart etwa Kohlensäure sei.

Zur Beweisführung für seine Ansichten wiederholt er seine früheren (nach eigener Angabe dem Lavoisierschen Versuche mit Bleioxyd und Kohle analogen) Versuche der Reduktion von Quecksilberkalk mit Kohle, wobei er in der Tat unter Verschwinden eines Teiles der Kohle eine elastische Flüssigkeit erhielt, die durch Wasser absorbiert wurde. Die Stahlsche Lehre — meint er — reiche zur Erklärung dieses Vorganges aus, da man sich vorstellen könne, daß Phlogiston aus der Kohle in die Zusammensetzung des Metalles eingehe oder vielleicht in die der elastischen Flüssigkeit, oder aber nach den Gesetzen der Affinität aus dem Metallkalke die elastische Flüssigkeit verdränge. Diesen Ueberlegungen widersprechen jedoch seine Reduktionsversuche ohne jeden Zusatz phlogistonhaltiger Stoffe. In einer Retorte erhitzter Quecksilberkalk ergab 90% fließendes Quecksilber und ein über Wasser auffangbares Gas [aus 1 once[53]) und 6 grains Quecksilberkalk erhielt er 1224 ccm Gas]. Dieses Gas, das er von Kohlensäure (wegen der Unlöslichkeit in Wasser) und von der atmosphärischen Luft[116]) für verschieden hält, charakterisiert Bayen nicht weiter. Er hält es für ein salzig-zusammengesetztes Wesen. Er hat offenbar keine Ahnung davon, daß er Sauerstoff dargestellt hat. In sehr logischer Weise zieht er jedoch die Schlußfolgerung, daß Quecksilber beim Verkalken kein Phlogiston verliere, vielmehr sich mit einer Luftart verbinde, wobei deren Gewicht

die Gewichtsvermehrung des verkalkten Metalles verursache. Da dies nun mit den Lehren der Stahlschen Phlogistontheorie nicht in Einklang zu bringen ist, sagt er sich einfach von derselben los, indem er erklärt, daß er die Ausdrucksweise der Phlogistiker nicht länger gebrauchen werde.

Als er in seinen im Februar 1775 veröffentlichten[117]) Untersuchungen über Mercurius praec. per se (Quecksilberoxyd, durch Erhitzen von Hg an der Luft erhalten) dieselben Resultate wie mit den auf andere Weise dargestellten Quecksilberkalken erzielt und ferner gefunden hat, daß alle Quecksilberkalke, gleichgültig ob sie durch einfache Kalzination von metallischem Quecksilber an der Luft oder durch Eindampfen von salpetersaurer Quecksilbersolution oder aber durch Fällung von Quecksilberauflösungen mit kaustischen Alkalien gewonnen waren, sich als gleich erwiesen hätten, insofern sie alle etwa dieselbe Menge an elastischen Flüssigkeiten lieferten, sich ohne Aufbrausen in Säuren lösten und sich mit Gold nicht mehr amalgamieren könnten, da verwirft er nicht bloß das Phlogiston Stahls, sondern auch das Meyersche „Acidum pingue“[118]), zu dessen Annahme er bis dahin geneigt hatte. Das Feuer als „cause instrumentale“ sei nur Ursache davon, daß sich das Metall mit der elastischen Flüssigkeit verbinden könne. Diese elastische Flüssigkeit stamme zweifellos aus der Luft her, was besonders durch die (am 12. November 1774 bekannt gewordenen) Versuche Lavoisiers über die Kalzination von Metallen in geschlossenen Gefäßen[39]) sichergestellt werde. Welcher Bestandteil der Luft hierbei in Aktion trete, darüber habe er keine Vermutung, umsoweniger als seine Versuche über diese elastische Flüssigkeit zu wenig zahlreich wären, um sich eine Ansicht über die Natur dieses Luftbestandteiles bilden zu können. Höchst wahrscheinlich fände er es, daß jener durch Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure dargestellte und durch Erhitzen von der Salpetersäure befreite rote Quecksilberkalk ein Gas enthalte, das von der Salpetersäure herstamme.

Bayen hatte vor April 1774 aus rotem Quecksilberkalk eine Luftart dargestellt, die Quecksilber in roten Kalk verwandelte und die er als einen wesentlichen Bestandteil desselben erkannte. Die Tragweite dieser Entdeckung offenbart sich ihm sogleich, denn er verwirft auf Grund derselben die ganze Phlogistontheorie. Er veröffentlichte seine Versuchsresultate und Schlußfolgerungen in der einzigen chemischen Zeitschrift Frankreichs. Vier Monate später, am 1. August 1774, erhielt Priestley auf dieselbe Weise seine „de-

phlogistisierte Luft". Im Oktober 1774 macht Priestley Lavoisier persönlich Mitteilung über die von ihm erhaltene neue Luftart. „Es erscheint dann ganz unglaublich", — betont Jörgensen — „daß dieses in einer Gesellschaft von französischen Chemikern nicht zur Sprache gekommen und hierdurch die Versuche Bayens nicht zur Kenntnis Priestleys gelangt sein sollten"[119]). Noch unglaublicher mutet aber die Tatsache an, daß Lavoisier in seiner am 26. April 1775 und am 8. August 1778 nochmals vorgetragenen „Abhandlung von der Beschaffenheit des Grundstoffes, welcher sich mit den Metallen während ihrer Verkalkung verbindet und ihr Gewicht vermehrt"[49,50]), worin er besonders über die Zerlegung des roten Quecksilberkalkes sehr ausführlich spricht, Bayen mit keiner Silbe erwähnt, Bayen, dessen Untersuchungen für das Vorschreiten Lavoisiers in der Erkenntnis der Beziehung der Metallkalke zu den Metallen erhebliche Anhaltspunkte bildeten. „Wie bitter ist der Vorwurf" — bemerkt hierzu Kopp[120]) — „welchen Delametherie gegen Lavoisier erhoben hat: ‚Lavoisier voulant s'approprier la découverte de Bayen (parce qu'il n'etait pas de l'Académie) sur la revivification du précipité rouge, ou oxyde de mercure, sans addition de matière charbonneuse, et se qu'il disoit contre la doctrine du phlogistique, celle de Cavendish sur la composition de l'eau, ne parla jamais de ces belles expériences. Je reclamai pour eux: il ne me l'a jamais pardonné.

„D'autres ne me pardonneront pas non plus d'avoir rendu justice, a Gahn, a Bergmann ... Il faut m'arrêter: j'eu ai peut-être déjà trop dit; mais la vérité triomphe, et c'est tout ce que je recherche. Revenons à notre sujet"[121]).

Lavoisier hat Bayen den Faden für die weiteren Untersuchungen, nach dieser Richtung hin, entrissen. Mit Ende des Jahres 1775 lassen Bayens Bestrebungen für diese Frage nach. Er konnte mit der rasch vorwärts eilenden Denkkraft Lavoisiers nicht rivalisieren und gab darum schon nach kurzer Zeit seine so schön begonnenen Arbeiten über diesen Gegenstand auf. Er ist jedenfalls der erste Phlogistiker gewesen, der auf Grund experimenteller Hinweise in verhältnismäßig kurzer Zeit zur Verwerfung der Phlogistontheorie gelangte. Ihm gebührt als Vorläufer Lavoisiers ein Teil des Ruhmes, den jener für sich als Begründer des antiphlogistischen Systems in Anspruch zu nehmen wußte[122]).

IV. Michailo Wassiliewitsch Lomonossow.

Wie die Ansichten eines Mannes auf einem wissenschaftlichen Gebiete sich weit über das Niveau seines Zeitalters zu erheben vermögen, ohne aber auch nur im entferntesten eine Einwirkung auf den Entwicklungsgang dieser Wissenschaft auszuüben, ja sogar bis in die neueste Zeit völlig unbekannt bleiben können, zeigt am besten das Beispiel des ersten russischen Physiko-Chemikers Michailo Wassiliewitsch Lomonossow. Als einer der größten Schriftsteller[122a]) Rußlands schon zu seinen Lebzeiten anerkannt, traten neben seinen poetisch-, philologisch- und historisch-literarischen Werken seine wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Physik und Chemie völlig in den Hintergrund, umsomehr als eine ganze Reihe seiner wichtigen Werke als Manuskripte in den Archiven der Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg vergraben blieben. Es ist das Verdienst B. N. Menschutkins, der, durch Zufall auf das Studium der physikalischen und chemischen Werke Lomonossows geführt, während zweier Jahre die gedruckten und als Manuskripte in den Archiven vorhandenen Abhandlungen dieses Mannes gründlich durchforschte, diese Arbeiten der Vergessenheit entrissen zu haben.

Die Resultate seiner Studien legte Menschutkin in einem russischen Buche[123]) nieder, die Hauptergebnisse seiner Arbeit faßte er in einer (deutsch geschriebenen) Abhandlung[124]) zusammen, der wir hier mangels anderweitiger literarischer Quellen in den Hauptzügen folgen.

Lomonossow lebte[125]) zu einer Zeit, wo die Phlogistontheorie durchaus noch in voller Geltung war. Er erklärt jedoch die Verbrennungserscheinungen ohne Zuhilfenahme des hypothetischen Phlogistons. Die ersten Versuche auf diesem Gebiete finden sich in seiner Dissertation „Meditationes de caloris et frigoris causa“[125]). Bei der Besprechung der Boyleschen Wahrnehmungen (vergl. S. 127) über die Gewichtszunahme der kalzinierten Körper schließt Lomonossow im Gegensatz zu der Boyleschen Erklärung (mit wägbarer Feuermaterie), daß ähnlich wie die Gewichtszunahme eines Metalles beim Glühen in der Flamme brennenden Schwefels in der Vereinigung desselben mit den Partikeln der Säure des Schwefels ihren Grund habe, auch hier die Gewichtszunahme durch Vereinigung mit den Luftpartikelchen erfolge. In einem Briefe an den berühmten Mathematiker Leonhard Euler vom 5. Juli 1748[126]), in dem er mathematisch zu beweisen sucht,

daß die Dichte der Materie eines Körpers seinem Gewichte nicht proportional sei, kommt er auch auf die Frage der Gewichtsvermehrung von kalzinierten Metallen zu sprechen: „Diese (eben erwähnte) Theorie hat auch gänzlich die Meinung über die Existenz der in den geglühten Körpern fixierten Feuermaterie niedergeworfen. Es besteht kein Zweifel, daß die Partikelchen der Luft, die fortwährend um den kalzinierenden Körper schweben, sich mit ihm vereinigen und sein Gewicht vermehren. Wenn es aber Versuche gibt, wo in geschlossenen Gefäßen doch eine Gewichtszunahme beim Kalzinieren stattgefunden hatte, so könnte man das vielleicht so erklären, daß nachdem die Kohäsion der Partikelchen aufgehoben ist, ihre Seiten, die vorher durch die gegenseitige Berührung gebunden waren, jetzt für die Wirkung der Gewichtsmaterie frei geworden sind und daher stärker zum Zentrum der Erde gedrückt werden[127]).

Um zu einer richtigen Auffassung über die Kalzination von Metallen in luftdicht geschlossenen Gefäßen zu kommen, wiederholt Lomonossow im Jahre 1756 die Boyleschen Versuche, über deren Resultate er folgende Angaben macht: „Ich machte Versuche in luftdicht zugeschmolzenen gläsernen Gefäßen, um zu untersuchen, ob das Gewicht der Metalle durch reine Hitze zunimmt. Diese Versuche ergaben, daß die Meinung des berühmten R. Boyle falsch ist, denn ohne Zulassen der äußeren Luft bleibt das Gewicht des verbrannten Metalles dasselbe.“ Diese und andere hierher gehörige Versuche beabsichtigte er in einer Dissertation: „De incremento ponderis per calcinationem“ niederzulegen. Es läßt sich jedoch nicht feststellen, ob diese Abhandlung je geschrieben worden ist.

Wie wir bei der Verfolgung des Entwicklungsganges Lavoisiers (s. oben S. 127) gesehen, hatte dieser 18 Jahre nachher dieselben Versuche mit dem gleichen Erfolge angestellt. In seiner Erkenntnis über die nähere Beschaffenheit des Verbrennungsvorganges war aber Lavoisier weiter fortgeschritten, da ihm die Arbeiten eines Black, Cavendish, Priestley u. a. über Luftarten fördernd zur Seite standen. Er konnte mit Sicherheit vermuten, daß nur ein Bestandteil der Luft bei der Kalzination in Aktion trete. Lomonossow, dem solche Arbeiten naturgemäß nicht die Bahn geebnet, konnte aber seinerseits nur von der Luft als einheitlichem Stoffe sprechen.

Daß Lomonossow in der prinzipiell quantitativen Auffassung chemischer Vorgänge Lavoisier nicht nachsteht, geht daraus hervor, daß er alle seine chemischen Versuche quantitativ messend verfolgt. Aeußerst charakteristisch und interessant sind hier-

für seine Ansichten, die uns einer seiner Schüler[128]) wortgetreu übermittelt hat: „Ich denke, es existiert kein Gelehrter, der nicht wüßte, was für eine fast unendliche Masse chemischer Versuche es gibt, und dabei kann er nicht verneinen, daß fast alle Autoren über solche wichtige Gegenstände, wie Maß und Gewicht, vollständig schweigen. Wieviel aber dieselben in physikalisch-chemische Versuche Wahrheit und Scharfsinn bringen, zeigt deren Benützung jedem, der fleißig solche Versuche macht. . . . Ohne Maß und Gewicht können wir nicht einmal die Erscheinung, die schon von anderen beobachtet wurde, sicher wieder hervorrufen: dieses erklärt, warum viele beschriebene Versuche selten oder niemals wieder gelingen. Darum, wer physikalisch-chemische Versuche machen will, muß unerläßlich die erwähnten Hilfsmethoden, Maß und Gewicht, immer benützen."

Lomonossow, der durchdrungen war von der Ueberzeugung, daß alles in der Natur mit Maß und Gewicht erfolgt, mußte auch auf die beiden Fundamentalgesetze der Physik und Chemie stoßen, auf die Erhaltungsgesetze der Energie und des Stoffes. Während er ersteres[129]) weniger deutlich zum Ausdruck gebracht hat, faßt er das letztere[130]) in dem erwähnten Briefe an Euler präzise in die Worte: „Alle Veränderungen, die in der Natur stattfinden, geschehen so, daß, wenn es irgendwo hinzukommt, in gleichem Maße es irgendwo anders abnimmt. Wenn daher ein Körper etwas Materie gewinnt, so verliert ein anderer ebensoviel. Dieses Gesetz der Natur ist ein allgemeines und selbst bei den Gesetzen der Bewegung anwendbar: Ein Körper, der durch den Impuls einen anderen in Bewegung setzt, verliert von seiner eigenen Bewegung so viel, wie er dem anderen übergibt." Daß Lomonossow an dieser seiner Anschauung durch zahlreiche quantitativ-chemische Versuche die Stichprobe gehalten hat, geht aus seinen sämtlichen Arbeiten unzweifelhaft hervor. Zwölf Jahre später wiederholt er seine Worte über dieses Gesetz in seiner 1760, „Ueber die Starrheit und Flüssigkeit der Körper" gehaltenen russischen Festrede, ein Beweis, daß sich sein Glauben an dieses Gesetz standfest erhalten hat. Eine solch bewußte und umfassende Präzisierung über eines der wichtigsten Gesetze der Chemie finden wir bei Lavoisier nicht. Bekanntlich hat erst in jüngster Zeit Landolt durch präzise Versuche die Gültigkeit dieses Gesetzes experimentell[131]) scharf festgelegt.

Es braucht nicht ausdrücklich hervorgehoben zu werden, daß Lavoisier von den Arbeiten dieses seines hervorragenden Vorläufers durchaus keine Kenntnis gehabt hat. Sie blieben in ihren

wichtigsten Teilen bis in die neueste Zeit verborgen. Fragen wir uns nach den Gründen, die Lomonossow veranlaßt haben, diese seine wichtigsten Lehren unveröffentlicht zu lassen, so kommen wir auf eigenartige Verhältnisse. Lomonossow wagte es einfach nicht, seine mit den herrschenden Lehrmeinungen derart kollidierenden Ansichten zu seinen Lebzeiten zu publizieren, um keinen persönlichen Anfeindungen und Nachteilen ausgesetzt zu sein. Dies erhellt auch aus dem Umstande, daß Lomonossow, der sich in seinen wichtigsten Werken[132]) nirgends zum Phlogiston bekannt hat, in einer Abhandlung „De tinctura metallorum“ (1745), die er zur Erlangung der Professur an der Akademie geschrieben und in einer zwecks Bewerbung um einen Preis bei der preußischen Akademie 1749 abgefaßten Preisschrift „De Nitro“ das Phlogiston häufig in bejahendem Sinne erwähnt, um die Mitglieder der russischen bezw. preußischen Akademie, als Anhänger resp. Freunde Stahls, auf seiner Seite zu haben. „Im ersten Falle wollte Lomonossow die Professorwürde sicher erlangen, im zweiten hoffte er dadurch den Preis zu gewinnen“[133]).

Daß die bekannt gewordenen Arbeiten Lomonossows während seines Lebens die verdiente Anerkennung nicht gefunden haben und nach seinem Tode in Vergessenheit gerieten, findet, wie Menschutkin sehr richtig ausführt, in den Umständen ausreichende Erklärung, daß viele Abhandlungen Lomonossows unbeendete Bruchstücke blieben, daß seine Ansichten seiner Zeit zu weit vorauseilend waren, und daß neben der außerordentlich einflußreichen und fruchtbaren Tätigkeit auf schriftstellerischem Gebiete seine rein exaktnaturwissenschaftlichen Anschauungen völlig in den Hintergrund gedrängt wurden. Vernachlässigt und nach seinem Tode vergessen[134]), blieben viele seiner Werke verloren, „aber was geblieben ist, genügt, um Lomonossow als Physiker, Chemiker und Physikochemiker hohen Ranges zu kennzeichnen“[135]). Seine wissenschaftlichen Ideen sind jedenfalls denen Lavoisiers ebenbürtig, und es darf mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß Lomonossow im Zeitalter Lavoisiers bei Konzentrierung seiner Geisteskräfte auf die rein chemischen Fragen dasselbe Ziel wie jener ebenso leicht erreicht hätte.

V. John Mayow.

Robert Hooke[136]) hatte in einem 1665 erschienenen Werke (in seiner „Micrographia"), worin unter dem Mikroskop betrachtete kleine Gegenstände beschrieben und abgebildet sind, die Grundzüge einer originellen Verbrennungstheorie entwickelt. Die Luft ist nach seiner Ansicht ein allgemeines Auflösungsmittel für alle brennbaren (sulphureous) Substanzen, und zwar lediglich infolge eines Gehaltes an einem Bestandteile, der mit dem im Salpeter fixierten ähnlich oder vielleicht sogar identisch sei. Außer diesem auflösenden Bestandteile der Luft bestehe diese jedoch hauptsächlich aus einem bei Verbrennungen sich inaktiv verhaltenden Stoffe. Von dem auflösenden Bestandteile sei in der Luft verhältnismäßig wenig vorhanden. Wegen ihres geringen Gehaltes an jenem auflösenden Bestandteile sei darum die Luft mit den brennbaren Stoffen bald gesättigt. Für andauernde Unterhaltung der Verbrennung sei weiter stets neue Luftzuführung erforderlich. Jener Luftbestandteil löse die verbrennlichen Stoffe außerdem nur bei genügender Temperaturerhöhung auf. Alsdann gehe aber diese Auflösung unter Feuererscheinung vor sich. Das Feuerphänomen erweise sich infolgedessen als bloße Bewegungserscheinung. Die Produkte dieses Auflösungsvorganges seien luftförmig, flüssig oder fest.

Weit reicher an dem auflösenden Prinzipe als die Luft, sei geschmolzener oder rotglühender Salpeter. In einem bestimmten Raume dieses Stoffes sei ungleich viel mehr enthalten als in einem gleichen Luftraume. Eine kleine Menge Salpeter könne eine große Menge verbrennlichen Stoffes auflösen und diese Auflösung erfolge dabei mit großer Heftigkeit und Geschwindigkeit. Bei Verbrennungen in geschlossenen Gefäßen höre diese dann auf, wenn die in dem abgeschlossenen Luftraume enthaltene Menge des Auflösungsmittels mit verbrennlichem Stoffe gesättigt sei. Lasse man der Luft bezw. ihrem auflösenden Bestandteile freien Zutritt oder erneuere man die verbrauchte Menge desselben durch erneute Zufuhr, z. B. mit Blasebälgen u. dergl., so könne die Luft ebenso kräftig wirken wie der Salpeter, analog wie selbst ein schwaches Auflösungsmittel durch Anwendung eines Ueberschusses oder durch häufige Erneuerung denselben Erfolg wie ein starkes Auflösungsmittel erziele.

Hooke findet seine Verbrennungstheorie[137]) durch Beobachtungen und Versuche bestätigt, die er jedoch nicht anführt. Seine all-

gemeinen Gesichtspunkte sind darum eher Spekulationen als etwa Folgerungen aus experimentellem Ausgangsmaterial. Seine Auffassung, daß die Luft bei Verbrennungen eine Art passiver Rolle lediglich als Auflösungsmittel für die Stoffe spiele, findet sich später besonders in dem phlogistischen Lehrgebäude weiter entwickelt, wo der Luft bekanntlich die Aufgabe zugesprochen wird, das Brennbare (das Phlogiston) aufzunehmen.

Der Grundgedanke dieser Hookeschen Verbrennungstheorie aber, daß nämlich in der atmosphärischen Luft neben einer verhältnismäßig großen Menge eines bei Verbrennungen inaktiven Bestandteiles, eine im Vergleiche hiermit weit geringere Quantität eines anderen Luftbestandteiles vorhanden wäre und daß dieser es sei, der auf die brennbaren Stoffe bei erhöhter Temperatur seine Wirkung ausübe, dieser Gedanke wurde schon nach etwa zwölf Jahren in außerordentlich fruchtbarer Weise zur Entwicklung einer Verbrennungs- und Atmungstheorie benutzt, die wegen ihrer durchsichtigen Klarheit, ihrer umfassenden Betrachtungsweise und der ihrer Zeit weit vorauseilenden Gesichtspunkte, noch heute unsere volle Bewunderung erweckt. Es ist dies die Verbrennungs- und Atmungstheorie des englischen Rechtsgelehrten, Arztes und Naturforschers John Mayow[138]), die er 1674[139]), in seinem 29. Lebensjahre, in seinen „Tractatus Quinque Medico Physici“ zur Kenntnis der wissenschaftlichen Welt brachte.

Mayow äußert gleich zu Beginn seiner Abhandlung: „De Sal-Nitro; & Spiritu Nitro-Aereo“ [140]) die Anschauung, daß die überall ausgebreitete atmosphärische Luft, die durch ihre geringe Dichte der Schärfe unseres Gesichtes entgehe und dem darüber Nachdenkenden gleichsam ein nichts bedeutender Raum zu sein scheine, ein gewisses allgemeines Salz von der Beschaffenheit des Salpeters, oder Feuer- und Lebensluft (Spiritus sc. Vitalis, Igneus), die im höchsten Grade gärungserregend sei, enthalte. Zur näheren Erklärung jenes salpeterluftigen Salzes geht er zuförderst auf den Salpeter ein. Nachdem er dessen Bestandteile, eine sehr feuerartige Säure und flüchtiges oder festes Laugensalz, sowohl durch Zersetzen als auch durch Zusammensetzen bewiesen, und dabei den damals in allen Salzen angenommenen Schwefel verworfen hat, widerlegt er die herrschenden Ansichten über die Bildung des Salpeters. Die Erde könne nicht den fertigen Salpeter aus der Luft haben; bloß der flüchtigere und feinere Teil desselben stamme aus der Luft her, das übrige liefere die Erde. Der auf solche Weise aus der Erde gebildete Salpeter bestehe größtenteils aus fixem Alkali, das auch im heftigsten Feuer nicht flüchtig sei.

Während der Destillation des Salpeters verflüchtige sich (zum Beweise dafür) nur seine Säure, in der Retorte bleibe dagegen Laugensalz zurück.

In dem 2. Kapitel[141]) geht Mayow nun auf den Ursprung des flüchtigen Teils des Salpeters, auf die Salpetersäure ein, mit den Worten: „Ostenditur Spiritum Nitri quid compositum esse eumque partim ab aere, partimque à materia terrestri ortum ducere. Primò de Parte ejus Aereâ.“ Er gesteht, daß er anfangs im Zweifel darüber war, ob nicht vielleicht die Salpetersäure selbst in Form von feinsten Teilchen in der Luft schwebend enthalten sei, die alles durchdringen und beim Auftreffen auf fixes oder flüchtiges Alkali gemeinen Salpeter geben würden, eine Hypothese, für die er selbst einige Gründe anführt. Er verwirft sie jedoch, da die Salpetersäure eine viel zu schwere Substanz wäre, als daß sie auf solche Weise sich in der atmosphärischen Luft schwebend halten könne. Die Salpetersäure sei dazu feucht, zerstörend wie die Flamme, und wirke auf das tierische Leben vernichtend ein, wogegen der luftartige Teil des Salpeters, was er auch immer wäre, direkt zur Unterhaltung des Feuers und des Atmens erforderlich sei. Die Salpetersäure des Salpeters könne also nicht als solche aus der Luft herrühren, vielmehr habe nur ein Teil dieser Säure in der Luft ihren Ursprung. Welcher Bestandteil der Luft zur Bildung der Salpetersäure beiträgt, dies lassen ihn Boylesche Versuche schließen. Diese hätten außer Zweifel gesetzt, daß etwas Luftartiges, was es auch sei (quidquid sit), zur Entstehung des Feuers sich als notwendig erweise, da ein im luftleeren Raume angezündetes Licht weit schneller auslösche, als in einem mit Luft gefüllten. Diese Tatsache beweise auch am deutlichsten, daß eine unter der Glasglocke brennende Flamme nicht, wie einige annähmen, durch ihren eigenen Rauch, als vielmehr durch Beraubung des zur Unterhaltung derselben notwendigen luftartigen Bestandteiles verlösche. In einer luftleeren Glasglocke wäre mehr Raum zur Aufnahme des Rauches als in einer luftgefüllten vorhanden, es müßte darum, bei jener Annahme, die Flamme in einem luftgefüllten Raume eher verlöschen als in einem luftleeren. Zur Entstehung des Feuers seien also gewisse Luftteilchen erforderlich. Diese feuerunterhaltende Luftsubstanz sei aber nicht die gemeine Luft selbst, vielmehr nur der feinere und wirksamere Teil derselben, weil ein Licht unter der Glasglocke trotz Vorhandenseins einer noch beträchtlichen Luftmenge doch verlösche. Auch könne man nicht annehmen, daß die Luftteilchen, welche unter der Glasglocke waren, durch die Verbrennung des Lichtes vernichtet oder zerstreut würden, da sie auf keine Weise durch das Glas hindurchgehen könnten.

Die zur Erhaltung der Flamme notwendigen Feuerluftteilchen seien im Salpeter als dessen wirksamere und feurigere Teile vorhanden[142]). Mit Schwefel vermischter Salpeter verbrenne im luftleeren Raume, ja sogar unter Wasser sehr schnell, wovon man sich überzeugen könne, wenn man eine am einen Ende geschlossene Röhre mit fein zerriebenem Schießpulver fülle, dasselbe mit Wasser bis zum steifen Brei anfeuchte, in der Röhre zusammendrücke, an dem offenen Ende anzünde und dann umgekehrt in Wasser tauche. Das Schießpulver verbrenne unter dem Wasser gänzlich. Wenn nun auch das Experiment zeige, wie dasselbe Pulver auch im luftleeren Raume abbrenne, so sei dies der sprechendste Beweis dafür, daß der Salpeter die zur Flammenbildung notwendige Feuerluft in sich trage, so daß er zum Verbrennen aus der gemeinen Luft nichts bedürfe. Zur Entzündung jeder schwefelhaltigen[143]) Materie sei Feuerluft nötig, sie möge aus der gemeinen Luft oder aus dem Salpeter stammen. Im luftleeren Raume verbrenne darum kein Schwefel ohne Salpeterbeimengung. Zur Entzündung des Salpeters[144]), der hierbei immer eine schweflige Materie (materia aliqua sulphurea) erfordere, sei Beimischung der Feuerluft von außen nicht notwendig, da er im luftleeren Raume rasch genug verbrenne.

Mayow erklärt die ihm nachträglich bekannt gewordenen Versuche Boyles über das Verbrennen von Schießpulver im luftleeren Raume mittels des Brennspiegels, bei denen sich die Flamme nicht wie sonst über die ganze Masse des Pulvers verbreite, sondern nur bei den von den Sonnenstrahlen getroffenen Körnchenpartien in Erscheinung trete, mit seiner Theorie sehr richtig. Das Schießpulver könne im luftleeren Raume und unter Wasser nur vermittels der in ihm vorhandenen Feuerluft verbrennen. In freier Luft fehlen die Feuerluftteilchen der atmosphärischen Luft, die sich im Salpeter befänden, niemals, um die Flamme zu nähren. Im luftleeren Raume seien aber die Feuerluftteilchen des Salpeters nur in einigen Körnchen mit den Schwefelteilchen innig beisammen, und diese lägen nicht immer in der unmittelbaren Nähe der angezündeten Partien. Wegen des unterbrochenen Zusammenhanges der Feuerluftteilchen (ob particularum igneo-nitrosarum seriem interruptam) verlösche darum im luftleeren Raume die Flamme bald.

Aus seinen bisherigen Darlegungen folgert nun Mayow, daß der Salpeter die zur Entstehung der Flamme erforderlichen Feuerluftteilchen in sich selbst enthalte und daß, wenn ein Teil des Salpeters aus der Luft herrühre und diese Feuerluftteilchen in dieser vorhanden

wären, der luftartige Bestandteil des Salpeters nichts anderes als seine feuerluftigen Teilchen seien. Und weiter wären die feuerluftigen Teilchen des Salpeters auch in der Salpetersäure vorhanden, da der luftartige Bestandteil dieses Salzes in dessen Säure und nicht in dem fixen Alkali, dem anderen Bestandteile des Salpeters, enthalten sei. Das gleichzeitige Vorkommen dieser Feuerluftteilchen sowohl in der Salpetersäure als auch in der atmosphärischen Luft veranlaßt Mayow nun, dieselben als „Particulas Nitro-aereas“ oder „Spiritum Nitro-aereum“ [145]) zu bezeichnen.

Mayows Spiritus Nitro-aereus ist in Wirklichkeit der Sauerstoff. Ueber dessen Natur läßt er sich im dritten Kapitel aus [146]). Wenn der luft- oder feuerartige Bestandteil des Salpeters oder, was dasselbe wäre, das Salpeter-Luftgas (Spiritus Nitro-aereus) in der Salpetersäure vorhanden sei und deren wirksamen Bestandteil ausmache, so folge, daß diese Luftart von einer salpeterartigen Beschaffenheit sein müsse. Sie sei jedoch an und für sich weder eine Säure noch ein fixes Alkali. Die außerordentlich feinen, scharfen und ätzenden Teilchen dieses Spiritus Nitro-aereus seien sowohl beim Feuer als auch bei der Salpetersäure die Ursache der alles zerstörenden Wirkung dieser Agentien. Bei der Verkalkung von Metallen trete er an diese und verursache dadurch eine Gewichtsvermehrung derselben. Die Erfahrung beweise, daß der durch die Sonnenstrahlen verkalkte Spießglanz ein Beträchtliches an Gewicht zunehme. Diese Gewichtszunahme könne nicht anders erklärt werden, als daß der Spiritus Nitro-aereus während des Verkalkens an den Spießglanz übergegangen sei [147]). Ebenso rühre beim Verkalken von Spießglanz (mit Salpeter in einem glühenden Tiegel) die Gewichtszunahme von dem in der Flamme des Salpeters im Ueberflusse vorhandenen Spiritus Nitro-aereus, der an jenen übergehe, her.

Der zur Verbrennung und Verkalkung erforderliche Spiritus Nitro-aereus sei ein gemeinsamer Bestandteil aller Säuren, indem er sich mit verschiedenen salzigen Teilchen (particulis salinis) verbinde. Diese letzteren würden hierbei in den flüssigen Zustand übergeführt. Die Verschiedenheit der Säuren sei auf die Verschiedenheit dieser mit dem Spiritus Nitro-aereus sich verbindenden Salze zurückzuführen. Trotzdem zeige sich unter den Säuren die größte Aehnlichkeit und Verwandtschaft durch den gemeinsamen Bestandteil [148]). Bei dieser Gelegenheit wendet sich Mayow gegen die verbreitete Anschauung, daß im gewöhnlichen Schwefel fertig gebildete Schwefelsäure vorhanden sei, die bei der Verbrennung desselben zur Ausscheidung gelangen solle. Es

sei nicht wahrscheinlich, daß eine solch fressende Säure in dem Schwefel schon vorhanden sein könne, der doch eher einen süßlichen, keineswegs aber einen sauren Geschmack errege.

Der gemeine Schwefel enthalte außer den ganz reinen Schwefelteilchen noch ein gewisses Salz (salem quendam) von fixer oder vielmehr metallischer Beschaffenheit, welches mit den Schwefelteilchen aufs innigste verbunden sei. Diese salzartigen Teilchen würden durch Stöße der Teilchen jenes Spiritus Nitro-aereus in Bewegung gesetzt, gerieben und verkleinert (particulae sulphuris salinae . . . cerebris particularum nitro aerearum ictibus verberentur, atterantur, comminuanturque), bis sie schwertförmig zugespitzt und so dünn würden, daß sie in flüssigen Zustand übergingen. Auf solche Weise gäben die nunmehr verflüssigten salzartigen Teilchen des Schwefels die gewöhnliche Schwefelsäure. Mayows Erklärung hat trotz des Unrichtigen darin, doch einen guten Kern! Gegen die erwähnte Anschauung argumentiert er an einer anderen Stelle[148a]) mit der Schlußfolgerung aus dem Experimente, daß man beim Zusammenschmelzen von Alkali und Schwefel eine von Vitriol gänzlich verschiedene Substanz erhalte. Im Schwefel von vornherein vorhandene Schwefelsäure würde diese ohne Aufbrausen erfolgende Vereinigung sicher verhindern.

In seinen Ausführungen über die Gärung[149]) weist Mayow nochmals ausdrücklich darauf hin, daß zur Verbrennung eines Stoffes der Spiritus Nitro-aereus sich notwendigerweise (wie beim Schießpulver) in dem zu verbrennenden Stoffe selbst befinden oder aus der Luft zugeführt werden müsse[150]). Dasselbe sei auch bei der Gärung von Vegetabilien der Fall.

Von irrigen Voraussetzungen über das Wesen der Elastizität der Gase ausgehend, kommt er im 7. Kapitel[151]) auf eine Reihe richtiger Versuche und Beobachtungen. Als ausgemacht nimmt er an, daß die Luft einige zur Entstehung des Feuers durchaus notwendige Teile (die er sonst Spiritus Nitro-aereus genannt habe) enthalte und daß diese beim Verbrennungsprozeß verzehrt würden, wodurch die Luft sich nunmehr zur Unterhaltung des Feuers gänzlich untauglich erweise. Dies erhärtet er durch einen hübschen Versuch[152]). In einem durch Glasglockensturz über Wasser abgesperrten Luftraume läßt er ein Licht brennen, bringt es nach nicht allzulanger Zeit durch Eintauchen in das Wasser zum Verlöschen und gestattet mittels eines in den Luftraum ragenden, gebogenen Röhrchens das Entweichen der gepreßten Luft (aer compressus), letzteres, damit das Flüssigkeitsniveau innen und außen gleichbleibe. Er ist sich bewußt, daß hierdurch

das nun erfolgende Aufsteigen des Wassers innerhalb der Glasglocke teilweise verursacht wird, doch sei dies nicht die einzige Veranlassung. Das innerhalb der Glocke verbrennende Licht nehme die Teilchen des Spiritus Nitro-aereus aus dem Luftraume weg, so daß sie mit der äußeren atmosphärischen Luft nicht mehr im Gleichgewichte sei. Durch folgendes Experiment mit demselben Apparate wird dies bestätigt. Er bringt eine leicht brennbare Substanz (Kampfer, woran mit Schwefel imprägnierter Zunder befestigt war) in den eingeschlossenen Luftraum, stellt das Wasserniveau vermittels des gebogenen Röhrchens innen und außen auf gleiche Höhe, schöpft dann vom äußeren Wasser so weit ab, daß das innere Wasserniveau höher steht, bringt das Ganze in ein größeres, mit Wasser gefülltes Glasgefäß und läßt nun das durch Berührung mit den Händen warm gewordene Luftvolumen auf seinen früheren Stand zurückgehen. Durch angeklebte Papierstreifen bezeichnet er den Wasserstand innerhalb der Glasglocke und bringt nun den Zunder-Kampfer und das Licht durch Brennlinsenhitze zur Entzündung. Nach dem Temperaturausgleiche des Luftrückstandes fand Mayow den inneren Wasserstand über dem signierten Niveau und das Volumen um etwa den dreißigsten Teil geringer als vorher [153]). Es gelang ihm nicht, die Kerze mittels der Linse nochmals zu entzünden, was ihm zu beweisen schien, daß die Luft durch die Verbrennung der ersten Kerze, ihres Sauerstoffes bis zum gänzlichen Unvermögen einer weiteren Unterhaltung der Flamme beraubt worden sei.

Zur weiteren Bestätigung seiner irrigen Hypothese über die Elastizität der Luft führt Mayow eine Reihe einwandfreier und wichtiger Beobachtungen über die Analogie zwischen dem Atmungs- und Verbrennungsprozeß an. Ein unter einer Glasglocke (über Wasser) eingesperrtes Tierchen verursache eine Kontraktion des abgesperrten Luftvolumens. Diese Raumverminderung, gemessen nach dem Ersticken des Tierchens, könne durch Wasser festgestellt werden, das man erstens bis zu dem bezeichneten Standpunkte der Glocke, unmittelbar nach dem Einbringen des Tierchens, und zweitens bis zur Marke nach dem Ersticken desselben im Glase auffülle, vorausgesetzt, daß man alles im Glase Vorhandene unverändert darin belasse. Die Luft werde in ihrer Elastizität und an Umfang um so viel vermindert, als der erste gemessene Raum größer als der zweite sei. Auf diese Weise hätte er bei verschiedenen Tierversuchen eine Abnahme der Luft um $^1/_{14}$ beobachtet. Aus diesen Versuchen gehe unzweifelhaft hervor, daß die Luft durch die tierische Respiration ebenso wie durch das Ver-

brennen ihrer elastischen Kraft beraubt werde, daß die Tiere und das Feuer dieselben Luftteilchen verbrauchten [154]), was noch der folgende Versuch beweise. Ein zugleich mit der brennenden Kerze in den abgeschlossenen Luftraum eingesperrtes Tierchen könne nicht viel mehr als die Hälfte der Zeit Atem holen, als es sonst gelebt hätte. Nicht der Rauch der Kerze sei hieran etwa schuld, zumal das Tierchen auch nach Erlöschen der Flamme und Verziehen des Rauches noch lebe. Mit dem letzteren Umstande habe es folgende Bewandtnis. Zur Verbrennung der Kerze sei stets Ueberfluß an hinzuströmendem Spiritus Nitro-aereus erforderlich. Sobald diese Luftteilchen, wie dies im abgeschlossenen Luftraume der Fall sei, nur sparsam und langsam zur Flamme hinzukämen, verlösche die Kerzenflamme auch gleich. Für die Tiere sei dagegen auch ein geringer Teil dieses luftigen Lebensprinzipes (pabuli aerei) genügend. Darum lebe das Tierchen auch noch auf Kosten der nach Verlöschen der Kerzenflamme übrig gebliebenen Luftteilchen, und sterbe nicht eher, als bis diese gänzlich durch Atmen verbraucht wären. Hierin liege der Grund, warum die Kontraktion des Luftvolumens, worin ein Tierchen erstickt wäre, mehr als zweimal so viel ausmache, als die eines Raumes, worin eine Flamme erloschen sei.

Mayow erkennt, daß bei der Verbrennung und dem Atmen eine Luft zurückbleibe, die zur Unterhaltung dieser Prozesse durchaus untauglich sei. Er nimmt die atmosphärische Luft als zusammengesetzt an. Seine Vorstellung ist jedoch durchaus mechanischer Natur. Er ist darin hauptsächlich von der mechanischen Anschauungsweise Descartes' beeinflußt. Er sieht die Luft als aus biegsamen, verzweigten und zwischen diese eingelagerten, harten, elastischen Luftteilchen (Spir. Nitro-aer.) bestehend an. Die Volumabnahme bei der Verbrennung und Respiration erkläre sich dadurch, daß die harten Teilchen des Spiritus Nitro-aereus bis zu einem gewissen Grade zusammengedrückt und verbogen würden, wodurch die Elastizität der Luft teilweise zurückgehe. Man hat hier den Eindruck, daß Mayow über diese Vorstellung sich selbst noch nicht ins klare gekommen ist. Das hebt er aber sehr richtig nochmals hervor, daß im Salpeter die Luft nicht als solche, sondern nur deren feinere, wirksamere und feurigere Bestandteile enthalten seien.

Warum tritt die Luft zum Feuer? fragt sich Mayow. Er glaubt, daß die bei der Verbrennung ihrer dichten Teilchen des Spiritus Nitro-aereus beraubte Luft durch die umgebende Luft in die Höhe getrieben werde. Als einer der ersten wohl beobachtet er, daß der aus den

Lungen ausgeatmete Luftrest (bei seiner Versuchsanstellung wurde die Kohlensäure vom Sperrwasser absorbiert) leichter ist als die atmosphärische Luft. Er bewundert in poetisch-schwungvollen Worten die göttliche Vorsehung, die in weiser Voraussicht die Einrichtung getroffen habe, daß die ihrer salpeterluftigen Teilchen und ihres Lebensprinzipes beraubte Luft [aer particulis nitro-aereis, spirituque vitali privatus [155])] durch den Druck der übrigen Luft in die Höhe getrieben werde und frische Luft an ihre Stelle treten könne. Nach seiner Ansicht werde die in die Höhe getriebene, zum Atmen untaugliche Luft dort mit frischen Teilchen des Spiritus Nitro-aereus gesättigt [156]), und in letzter Linie stammen letztere von der Sonne her.

Was Mayow schon im Jahre 1668 in seiner Abhandlung „De Respiratione" über den Atmungsvorgang bewiesen, legt er nun in dem (8.) Kapitel: „De Spiritu Nitro-aereo quatenus ab Animalibus hauritur" [157]) mit größerer Sicherheit dar. Seine zur Ansicht der damaligen Physiologen gegensätzliche Behauptung, daß die Luftteilchen beim Atmen in die Blutmasse übergingen und dort ihres Spiritus Nitro-aereus beraubt würden, findet er durch folgenden Versuch bestätigt. In eine birnenförmige Glasglocke bringt er ein Querstäbchen, hängt daran (nach Umstülpen der Glocke) ein glasiertes kleines Gefäß, das bis zur Hälfte mit Salpetersäure gefüllt ist, und befestigt mittels eines Bindfadens ein Bündel von Eisenstückchen derart um das Querstäbchen, daß es durch Nachlassen oder Anziehen des Fadens von außen, in die Salpetersäure eintauchen bezw. aus derselben herausgehoben werden kann. Die so vorbereitete Glocke bringt er in eine mit Wasser gefüllte Wanne, stellt vermittels eines in den Glasglockenluftraum hineinragenden gebogenen Röhrchens Innen- und Außenniveau des Wassers gleich, schöpft vom Außenwasser so viel ab, daß das Innenniveau einige Zoll höher als draußen steht und markiert nach dem Temperaturausgleich den Wasserstand in der Glasglocke. Er läßt nun das Eisenbündel in die Salpetersäure tauchen, bis der abgeschlossene Raum mit dem entwickelten Gase gefüllt ist, entfernt das Bündel aus der Säure und läßt erkalten. Er findet dabei eine Kontraktion von $^1/_4$ des ursprünglichen Luftvolumens [158]). Ebenso nun, wie von diesen gärenden Dämpfen aus der Salpetersäure und Eisen die Elastizität der Luft vermindert werde, müsse die Blutmasse (eine stark gärende Feuchtigkeit) die Luft durch Aufnahme des Spiritus Nitro-aereus aus derselben teilweise ihrer Elastizität berauben. Mayow sucht weiter zu beweisen, daß beim Atmungsvorgange der Spiritus Nitro-aereus der Luft in den Lungen von der Blutmasse aufgenommen werde; daß ähnlich, wie Kiese beim

Uebergange in Vitriole sich erhitzten, auch hierbei eine mit Wärmeentwicklung verbundene Gärung erfolge; daß die bei Tieren infolge stärkerer Bewegung beobachtete erhöhte Wärme, in der erhöhten Aufnahme der Partikeln jenes Spiritus Nitro-aereus und in der damit verbundenen stärkeren Atmung und stärkeren Gärung im Blute ihre Ursache finde; endlich, daß die hellere Farbe des arteriellen Blutes durch Verbindung der Nitro-aereus-Partikeln mit dem dunkleren venösen Blute zu stande käme.

Nachdem Mayow bisher gezeigt, auf welche Weise die Luft „verdorben" werden könne (deperditur), untersucht er (9. Kapitel)[159]), ob sie nicht aufs neue wieder darstellbar sei. Zu diesem Zwecke taucht er in ein mit verdünnter Salpetersäure gefülltes Gefäß ein anderes Glasgefäß mit der Oeffnung nach unten so tief ein, daß es fast mit der Flüssigkeit gefüllt wird. In die Oeffnung des Glasgefäßes (Flasche) bringt er zwei bis drei Eisenkügelchen. Er beobachtet die Entstehung von „Dämpfen", die sich nicht kondensieren (halitibus nunquam condensandis). Dasselbe erfolge auch mit Schwefelsäure und Eisen. Ob diese in dem Glasgefäße angesammelte Luft gemeine Luft sei oder nicht, könne man nicht ohne weiteres entscheiden. Tatsächlich verhalte sie sich aber bezüglich ihrer Elastizität wie gemeine Luft. Verschieden sei sie von dieser, weil Tiere in derselben nicht leben könnten. Mayow erhielt also in dem ersteren Falle Stickstoffoxyd, das er in dem oben erwähnten Versuche zur Luftanalyse unbewußt angewandt hatte[160]). Bei dem anderen Versuche (Schwefelsäure + Eisen) hatte er Wasserstoff in Händen. Hätte er, wie Priestley bei seinen Arbeiten über Gase es stets tat, diese Luftart mit einer brennenden Kerze untersucht, so wäre er sofort auf die Brennbarkeit derselben aufmerksam geworden.

Es würde zu weit führen, die übrigen, äußerst interessanten chemischen und physiologischen Arbeiten Mayows zu verfolgen. Die im vorhergehenden betrachteten Ansichten und Versuchsanstellungen dieses hervorragenden Forschers dürften genügen, um seine Anschauungen kennen zu lernen. Die Klarheit und Richtigkeit seiner Schlußfolgerungen, die auch durch stellenweis irrtümliche und inkonsequente Auslegungen an Wert nicht allzuviel beeinträchtigt werden können, wirken überraschend. Sie muten manchmal geradezu modern an. Und doch sollten sie, für etwa ein ganzes Jahrhundert lang, der Vergessenheit anheimfallen.

Mayows Ideen finden unter seinen Zeitgenossen wenig Anklang. Boyle, auf dessen Versuche unser Autor häufig zurückgreift, scheint die Arbeiten Mayows wenig günstig beurteilt zu haben, obwohl er sicherlich bemüht gewesen sein muß, in dieselben einzudringen. Wenn er den Namen Mayows auch nirgends in seinen Schriften anführt, so ist es zweifellos auf Mayow und den Arzt Th. Willis[161]) zu beziehen, wenn er in seinen 1674 erschienenen „Tracts“[162]) das für die Verbrennung und das Leben erforderliche unbekannte Etwas in der Luft, in seiner jedoch noch skeptischen Art, für „eine in der Luft verbreitete flüchtige Substanz, flüchtigen Salpeter oder eine andere unbekannte siderische oder unterirdische Substanz“ [diffused through the air, whether it be a volatile nitre, or (rather) some yet anonimous substance, sydereal or subterraneal] erklärt. Ueberzeugt ist er aber hiervon auch später nicht, da die Existenz eines Salpeters von dieser flüchtigen Beschaffenheit in der Luft durch die Verfechter dieser Lehrmeinung durch keinen Versuch sicher bewiesen wäre[163]).

Daß trotz pünktlichen Erscheinens von Auszügen aus den Mayowschen Arbeiten in den Philosoph. Transact. (Nr. 41, S. 833; Nr. 105, S. 101), diese Ideen nicht zur allgemeinen Kenntnis und Geltung gelangen sollten, daran war — nach der Ansicht Donnans[164]) — Boyle etwas schuld. Im Einklange damit meint Ramsay, daß Boyle „in einem Alter von 52 Jahren zweifellos seine eigene, fest gegründete Meinung hatte und ärgerlich war, daß sie durch die, wenn auch gut begründeten spekulativen Betrachtungen eines so jungen Mannes zerstört werden sollte“[165]).

Im Gegensatze zu den rein chemischen und physikalischen Ansichten fanden Mayows physiologische Lehrmeinungen eher Verbreitung, wenn auch hier keine rechte Anerkennung zu verzeichnen ist. Hierüber suchten zu Ende des 19. Jahrhunderts Richard Lubbock[166]), G. D. Yeats[167]) und A. N. Scherer[168]) genaue Ermittlungen anzustellen. Lubbock, der die „Verdienste dieses großen Naturforschers, des Keplers, vielleicht des Newtons unter den Scheidekünstlern“ in ihrer Würdigung als gerecht empfindet, weist darauf hin, daß unter den von ihm angeführten älteren Schriftstellern einige „nur als Freunde Mayows, aber nicht als Verteidiger seiner Meinungen betrachtet werden müssen“. Daß Mayows „chemische Physik“ weniger Beachtung gefunden habe, wäre darin begründet, „daß Stahls Theorien sehr bald ins Publikum kamen, deren Urheber sich mehr auf eine warme Einbildungskraft, als auf die Uebung der Urteilskraft durch mühsame Induktionen oder sorgfältige Forschungen zu berufen wußte“. Yeats,

der vollkommen davon überzeugt ist, daß Mayows Schriften sich mit beträchtlicher Schnelligkeit in Europa verbreitet hätten, findet jedoch, daß diese gar nicht in dem Sinne ihres Autors verstanden worden seien. Fast alle Schriftsteller, die Mayow erwähnten, verwechselten seine Feuerluftteilchen mit den Salpeterteilchen[169]). Darum eben, weil sie Mayow nicht oder aber mißverstanden hätten, seien dessen Meinungen von einigen Autoren verworfen worden, während andere wiederum ihm Ideen zugeschrieben hätten, an die Mayow selbst nie gedacht habe. Mayows „Physik" sei in einem Zeitalter erschienen, das sich durch eine Anzahl großer Gelehrter, Boyle, Newton, Lower, Willis u. a., ausgezeichnet habe, in einem Zeitalter, wo die Physiker mit der Untersuchung der Newtonschen und Cartesiusschen Lehren und die Scheidekünstler mit der Stahlschen Theorie vollauf beschäftigt gewesen wären. Für den in jungen Jahren verstorbenen Forscher könnte es kaum möglich gewesen sein, solche Schwierigkeiten mit Erfolg zu überwinden, selbst wenn dessen Theorie noch so wahr und sein System noch so fest gefügt sein mochte. Mayow hätte unmöglich einen Verteidiger finden können, „der kühn genug war, mit Theorie und Versuchen eines anderen die Flut allgemein angenommener Meinungen dämmen zu wollen", und es sei kaum wahrscheinlich, „daß viele ihren literarischen Ruhm werden aufs Spiel haben setzen wollen, um Lehren in Schutz zu nehmen, welche eine allgemeine Mißbilligung zu erfahren schienen". Dies sei die Ursache, weshalb Mayows Meinungen erst mehrere Jahre nach seinem Tode die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Welt auf sich gezogen hätten. Wenn nun von einzelnen hervorragenden Naturforschern jener Zeit die Werke dieses Mannes mit Bewunderung gelesen worden seien, so habe man seine Ideen jedoch nicht so weit zu begreifen vermocht, „daß sich ein System daraus hätte ableiten lassen. Zu dergleichen wissenschaftlichen Fortschritten war der Geist des Zeitalters noch nicht reif, und so geschah es, daß Mayows Theorien sich in der großen Masse streitiger Lehren verloren"[167]).

Mayow hatte, wie wir eben gesehen, nicht bloß die Existenz des Sauerstoffes vorausgeahnt, sondern auch seine durchgreifende und wesentliche Bedeutung für die Verbrennung, für die Respiration, für die Metallverkalkung, für die Säurenatur vollauf erkannt und ihn darum als den wichtigsten Grundstoff in der Natur ausgesprochen[170]). Was Boerhave so lebhaft gewünscht[171]), daß dieses unbekannte Etwas in der Luft entdeckt werden möge, ging durch Priestleys und Scheeles unabhängig voneinander gemachte Entdeckung[172]) des

Sauerstoffes in Erfüllung. Der Spiritus Nitro-aereus Mayows war endlich gefunden.

Wer vermochte nun den Zusammenhang zwischen der Priestleyschen bezw. Scheeleschen Entdeckung und der Mayowschen Voraussagung festzustellen? Diese Frage ist vom historischen Standpunkte aus von wichtigem Interesse, da sie uns den Ausgangspunkt für die Rehabilitierung Mayows zeigt. Sie ist, abgesehen von undeutlichen und versteckten Andeutungen, bis heute nicht zutreffend beantwortet worden.

Priestley machte seine Entdeckung 1774, Scheele 1777[173]) bekannt. Die Schrift Scheeles wurde im Jahre 1780 von J. R. Forster ins Englische übersetzt[174]). Hier führt der Uebersetzer in einer Note aus, daß Mayows Spiritus Nitro-aereus (den er, wie auch Haller, irrig als in der Luft schwebenden Salpeter auffaßt) wohl in der „dephlogistisierten Luft" (Sauerstoff) Realität angenommen habe. Er wirft die Frage auf, ob Mayow denn seine Theorie so wenig überzeugend durch Experimente gestützt habe, daß ihm nicht der geringste Anteil an der Entdeckung der dephlogistisierten Luft zugesprochen werden könne? Es sei auf jeden Fall sehr merkwürdig, daß eine solche Vorausahnung durch eine Reihe von gründlichen Versuchen von seiten zweier Forscher ihre Bestätigung gefunden habe, Männern, die von Mayow sicher keine Kenntnis gehabt hätten.

Es ist Forster das Verdienst zuzusprechen, daß er als erster auf Mayow in diesem Zusammenhange hingewiesen hat. Durch diese seine Betrachtung wurde die Aufmerksamkeit der Forscher auf die Mayowschen Ideen gelenkt, wie sich aus dem folgenden ergibt.

Zwei Jahre später schon beschäftigt sich Jonathan Stokes in seiner „Dissertatio Inauguralis, De Aere Dephlogisticato"[175]) an mehreren Stellen mit Mayow von diesem Gesichtspunkte aus. Später (1801) erwähnte er[176]), daß er auf Mayows Schriften durch „eine Aeußerung des englischen Uebersetzers von Scheeles Abhandlung über Luft und Feuer, der, wie er glaube, der verstorbene gelehrte Naturforscher Reinhold Forster gewesen wäre, aufmerksam gemacht" worden sei.

Christian Ehrenfried Weigel, der verdienstvolle Uebersetzer der Lavoisierschen Schriften, gab 1784[177]) einen ausführlichen Auszug der Mayowschen Schriften. Aus der Stelle: „Mayow hat, teils geradezu, teils bei Gelegenheit anderer Untersuchungen, die Luft sehr zum Gegenstande seines Nachdenkens gemacht, und da ein neuerer, in der Folge zu gedenkender Schriftsteller geradezu hat dar-

tun können, daß er unter seinem salpeterluftigen Geiste (Spiritus Nitro-aereus) Herrn Priestleys u. a. dephlogistisierte Luft verstanden habe, so darf ich einen Auszug seiner Aeußerungen hier nicht weglassen“ [178]), aus dieser Stelle geht unzweifelhaft hervor, daß er durch Forsters Note zum Studium der Mayowschen Schriften angeregt worden war. „Dieser in der Folge zu gedenkender Schriftsteller“ ist, obwohl Weigel diesen in der Folge nicht [179]) erwähnt, eben kein anderer als Forster [180]). Weigel, einer der umfassendsten Literaten seiner Zeit, mußte demnach die Forstersche Uebersetzung in Händen gehabt haben.

Wiewohl Johann Andreas Scherer [181]), der in Oesterreich (und Deutschland) am meisten für die Würdigung Mayows eintrat, nachweislich [182]) schon 1782 dessen „Tractatus quinque“ gekannt hatte, wurde er aber erst durch Weigels Hinweis auf die umfassenden Gesichtspunkte und die wahre Bedeutung des Mayowschen Systems aufmerksam, denn erst im folgenden Jahre (1785) [183]) merkt er an, daß Mayow „eines besonderen, im Luftkreise befindlichen Wesens, das zur Erhaltung des tierischen Lebens und des Feuers notwendig ist, und das mit der von Dr. Priestley entdeckten dephlogistisierten oder brennstoffleeren Luft viel ähnliches hat“ Erwähnung tut. In einem späteren (1793) Werke weist er unter den Autoren, die auf Mayow wieder aufmerksam gemacht hätten, auf Weigel an erster Stelle hin. Es geht nun daraus hervor, daß Scherer nur in Kenntnis der Weigelschen Quelle, wo der Name Forsters nicht erwähnt ist, jene Note nicht gekannt hat und darum auch nicht weiß, daß jener Forster zuerst den Zusammenhang zwischen der Mayowschen Vorausahnung und der Priestley-Scheeleschen Entdeckung begriffen hatte.

Nach dem Vorangegangenen kann darüber kein Zweifel bestehen, daß Forster den ersten Anstoß zur „Wiederentdeckung“ Mayows gegeben hat. Schon vom Ende des 18. Jahrhunderts bis in die neueste Zeit hinein verwirren sich jedoch die Angaben der verschiedenen Autoren über diesen Punkt. Bald wird Beddoes [184]), bald Weigel [185]), bald Blumenbach [186]), bald Scherer [187]) angeführt, von denen jeder als erster die Arbeiten Mayows wieder hervorgeholt haben sollte. Forster ist an solchen Stellen nirgends namhaft gemacht.

Die „Wiederbelebung“ Mayows vollzog sich nun in folgender Weise. 1785 wies Blumenbach [188]) in wenigen Worten auf Mayow hin. Erst 1790, also 10 Jahre nach Forster, beschäftigt sich der erwähnte Beddoes [189]) öffentlich mit Mayow, indem er in einem Briefe an Edmund Goodwyn seinen Gedanken über unseren Autor Ausdruck verleiht und dessen Werke in einem Anhange in kritischer

Auswahl prüft. Beddoes, der Blumenbachs Anmerkung zitiert, äußert sich über Forster, ohne dessen Namen zu nennen, sehr geringschätzig[190]). Er ist der Ansicht, daß niemand durch die „Note" jenes Uebersetzers (Forsters) zum Studium der Mayowschen Werke angeregt worden ist — wie wir gesehen haben, ist er im Irrtum. Direkt oder indirekt hat er diese Anregung auch Forster zu verdanken! 1793 läßt J. A. Scherer — der nach seiner eigenen Angabe erst Ende 1792 von dem Beddoesschen Werke erfuhr, als seine Schrift schon vollendet war — seinen „Beweis" erscheinen. In der „Encyclopédie Méthodique" wendet sich Fourcroy[191]) gegen Beddoes mit den Worten: „. . . Dr. Beddoes faisoit sonnet la trompette de la résurrection sur Mayow . . ." Nach etwa 3 Jahren (1799) publiziert er hiervon einen Auszug in den „Annales de Chemie"[192]), worauf dann Beddoes in einem Briefe an Nicholson[193]) berichtigende Erklärungen gibt. Der französische Gelehrte — führt er aus — erteile dem Engländer (Mayow) zwar großes Lob, doch begehe er in der Schätzung von dessen Ansichten wesentliche Irrtümer, und es habe den Anschein, als ob er (Fourcroy) weder Mayows Plan gefaßt, noch den Geist, von welchem jener zeige, begriffen hätte. Würde Fourcroy gewußt haben, daß jener Autor in seinem 27. oder 28. Jahre[138]) gestorben sei, so würde er wohl nicht behauptet haben, daß der Faden in dessen Händen gerissen sei und er nur die Laufbahn geöffnet habe. Was über die Ursache von Boyles Popularität gesagt sei[194]), erscheine unbegründet.

Ein Jahr vorher (1798) beschäftigt sich G. D. Yeats in einem Werke[195]), worin er die Geschichte der pneumatischen Chemie von Pythagoras bis auf Mayow behandelt, sehr eingehend mit Mayow und dessen Schicksal. Auch Samuel Latham Mitchill[196]), der „Nestor of American science", erörtert diese Frage in dem Sinne, wie ein Mann samt seinen glänzenden Entdeckungen und Werken sowohl in seinem Vaterlande als außerhalb desselben in weniger als hundert Jahren so sehr vergessen werden konnte, daß weder Franklin dessen Erklärung der Wasserhose, noch Scheele dessen Entdeckung der dephlogistisierten Luft, noch Girtanner dessen Erklärung der Muskelbewegung, noch ein anderer die Bemerkungen jenes Autors über das Atemholen und den Zustand der ungeborenen Leibesfrucht und des noch nicht ausgebrüteten Hühnchens kennen gelernt hätten.

Wenn nun auf Lubbocks und Yeats Ausführungen hin (siehe weiter oben) Jonathan Stokes in einer längeren Betrachtung[197]) seine Ansicht von 1782 völlig umstößt und von der Bedeutung Mayows

nichts wissen will, so bemerkt hiergegen A. N. Scherer sehr richtig, daß Mayow nach solcher Auffassung „noch mehr als Lavoisier hätte leisten müssen. So bestimmt, wie Herr St. (Stokes) es verlange, konnte sich Mayow freilich nicht alles erklären“ [198]).

Nach einem Zeitraume von rund 100 Jahren hatte man endlich die Lehren Mayows und ihren Urheber zu würdigen gelernt. Von dem Zeitpunkte, wo Forster hierzu den Anstoß gegeben, bis heute hat das Interesse für diesen hervorragenden Forschergeist, „den Kepler, vielleicht den Newton unter den Scheidekünstlern“ [166]), „den ersten Antiphlogistiker, und im 16. Jahrhunderte der Chemie beinahe das, was Lavoisier der Chemie geworden“ [199]), nicht nachgelassen, was in zahlreichen Abhandlungen [200]) zum Ausdrucke kommt.

Hat nun Lavoisier diesen seinen Vorläufer gekannt? Hat er dessen Schriften Anregungen zu verdanken? Hat sich Lavoisier jemals über Mayow geäußert? Das sind Fragen, deren Beantwortung jetzt versucht werden soll.

Lavoisier hatte, dem ersten Teile seiner „Opusculus physiques“ nach zu schließen, umfassende Studien über Luft, Luftarten u. s. w. getrieben. In seinem historischen Rückblick [32]) hat er aber, wie schon Chr. Ehrenfr. Weigel, sein Uebersetzer, bemerkt (a. a. O.), „manche der älteren Abhandlungen, die ihm nicht unbekannt gewesen sein konnten“, dort, wo es seinen Ruhm etwa hätte verkleinern können, sicherlich „mit Fleiß übergangen“. Wenn man es auch nicht direkt nachweisen kann, so läßt sich unter Berücksichtigung des wenig einwandfreien Verhaltens Lavoisiers in anderen ähnlichen Fällen, mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit schließen, daß er die Mayowschen Ideen gekannt haben muß. Es wäre zu viel behauptet, wenn man sagen wollte, daß er aus den Schriften Mayows sein System geschöpft hätte [201]). Dazu waren die Wege dieser beiden Forscher zu verschiedenartig. Anregungen muß er jedoch wohl hieraus empfangen haben.

Nach 1780, wo sich das Interesse den Schriften Mayows zuzuwenden begann, mußte nun Lavoisier auf alle Fälle auf Mayow aufmerksam gemacht worden sein. Der in London lebende Portugiese Magelhaens, der Lavoisier über Verschiedenartiges stets auf dem laufenden hielt, dürfte ihn wohl sicherlich unterrichtet haben. Die Stelle aus einem Briefe Magellans an Madame Lavoisier, also lautend: „Quand, après les découvertes de Lavoisier, on lui opposa

Mayow, dont il n'avoit jamais entendu parler, il chargea son ami Magellan, qui habitait Londres, de lui procurer les oeuvres du savant anglais. Magellan s'adressa en vain à tous les libraires de Londres; il lui fut impossible de trouver une exemplaire des oeuvres de Mayow"[202]), diese Briefstelle steht mit den Tatsachen im Widerspruch, da dieses Werk in dem damaligen Kataloge der Royal Society[203]) enthalten war und überhaupt nicht etwa zu den Seltenheiten gehörte[204]).

Wenn man bedenkt, mit welch unglaublicher Unverfrorenheit Lavoisier die Entdeckungen einiger seiner Zeitgenossen für sich beanspruchte, wie sehr er bestrebt war, seinen Ruhm zu heben — was z. B. typisch auch aus der Stelle hervorgeht: „Diese sonderbare Erscheinung, daß eine sehr flüchtige Substanz (C_2H_5OH), deren Bestandteile beim Verbrennen sich zerstreuen lassen, doch ein Residuum oder vielmehr ein Produkt liefert, welches mehr wiegt, als sie selbst, ist bisher allen Physikern entgangen, war auch völlig unerklärbar, ehe man wußte, daß die Lebensluft beim Verbrennen in den Körpern fixiert werde, ein Umstand, dessen Entdeckung ich mir glaube zuschreiben zu können"[205]) —, so wird man mit der Behauptung nicht fehlgehen, daß Lavoisier abgeneigt war, jemand neben sich wiedererstehen zu sehen, mit dem er etwa den Ruhm seiner Entdeckungen hätte teilen müssen. So wird er auch in diesem Falle, auch nachdem er sicherlich von Mayow gehört hatte, durch einfaches Stillschweigen sich der Unannehmlichkeit entzogen haben, Mayow, wenn auch nur als Vorläufer, anerkennen zu müssen. Wir werden bald sehen, wie sehr er sich bei Jean Rey, der nicht im entferntesten an ihn heranragt, in geharnischten Worten gegen eine Anerkennung sträubt.

VI. Jean Rey.

Bis in das scholastische Zeitalter hinein erhielt sich die Ansicht der alten Philosophen, daß der Verbrennungsprozeß eine unter Ausscheidung von elementarer Feuermaterie erfolgende Zerstörung gewisser Art sei, obwohl viele Beobachtungen vorlagen, die für die Notwendigkeit des Luftzutrittes deutlich sprachen. Die hierauf fußende Phlogistontheorie baute diese Anschauung bekanntlich weiter aus, in dem Sinne, daß die bei Verbrennungs- oder Verkalkungsvorgängen erforderliche Luft bloß zur Aufnahme eines aus den brennbaren Stoffen ent-

weichenden Etwas, des Phlogistons, dienen sollte, daß ihr also lediglich eine passive Rolle zuzuschreiben sei.

Der erste Scholastiker, der im Gegensatze zu diesen Anschauungen die Verbrennungs- und Verkalkungsprozesse als synthetische Vorgänge auffaßte, war ein französischer Arzt, Jean Rey[206]). Veranlaßt durch eine briefliche Anfrage[207]) von seiten eines Apothekers Brun in Bergerac, machte er die Frage, warum Metalle beim Verkalken an Gewicht zunehmen, zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung, als deren Resultat er im Jahre 1630 eine Schrift herausgab[208]). In der Vorrede erklärt er, daß er dieser Frage „einige Stunden intensiven Nachdenkens“[209]) gewidmet habe. Wenn er in dem Glauben, die richtige Erklärung gefunden zu haben, seine Untersuchungen bekannt gebe, so sähe er die Gefahr voraus, daß er in den Ruf eines Verwegenen komme, wo er gegen althergebrachte, von den meisten Philosophen seit Jahrhunderten anerkannte Theorien verstoße. „Aber wenn es gilt, eine als richtig erkannte Wahrheit auszusprechen, ist Schüchternheit nicht am Platze“[209]). Er glaube jedenfalls der Oeffentlichkeit durch Herausgabe dieser seiner Schrift zu nützen, selbst wenn dieselbe seinem Rufe nicht allzuförderlich wäre.

Von den 28 Kapiteln dieser Schrift beschäftigen sich die ersten 15 mit einleitenden Gesichtspunkten. Er sucht nachzuweisen, daß alle Materie unter dem Himmel Schwere besitze (1. Kapitel). Die vier Elemente[210]), in höherem oder geringerem Maße mit dieser Eigenschaft ausgestattet, verdankten dieser ihren Platz in der Natur. Denn die den ganzen Raum unter dem Himmelsraume erfüllende Materie sei stufenweise dem Erdmittelpunkte genähert worden, zuerst das schwerste Element, die Erde, dann das dieser an Gewicht am nächsten kommende Element, das Wasser, hierauf die Luft und schließlich, als das leichteste Element, das Feuer. Den Begriff der „Leichte“ müsse er unbedingt verwerfen (2. Kapitel). Wenn er ihn trotzdem gebrauche, so sei es nur, um die Beziehung eines Stoffes von geringerem Gewichte zu einem solchen von größerer Schwere zum Ausdrucke zu bringen. „Was aus dem Schatten würde, wenn es keine Körper gäbe, das geschieht mit der von Natur aus erfolgenden Bewegung nach oben, wenn wir die Leichte anerkennen“ (3. Kapitel)[211]). Wasser steige zwar sofort in die Höhe, wenn Erde in dasselbe eingeworfen werde, jedoch nicht infolge einer ihm eigentümlichen Leichte, vielmehr durch Verdrängung von seiten der schwereren Erde. Luft und Feuer seien in diesem Sinne ebenso als schwer zu bezeichnen und bewegten sich von Natur aus nach unten (4. Kapitel). Die Schwere der Luft

folge aus verschiedenen Tatsachen. So könne kein Pfahl aus dem Erdboden herausgezogen, kein noch so tiefer Brunnen ausgeschöpft werden, ohne daß die Luft sofort den nun fehlenden Raum einnehme. Dies könnte man ebenso vom Feuer erweisen, wenn man mit ihm ebenso wie mit Luft zu operieren in der Lage wäre. Doch wäre es bei der Aehnlichkeit der Wesensarten dieser beiden Stoffe angängig, das von der Luft Erwiesene auch auf das Feuer zu übertragen. Wenn man einen beiderseits offenen Kanal vom Erdmittelpunkt bis hinauf in die Region des Feuers hätte, der mit den vier Elementen in ihrer natürlichen Aufeinanderfolge ausgefüllt wäre, und man nun die als unterste Schicht vorhandene Erde entfernte, würde das Wasser ihre Stelle einnehmen und seinen Platz wiederum der Luft überlassen, der schließlich das Feuer folgen müßte. Nach Entfernen der nun zu unterst befindlichen Wasserschichte würden Luft und Feuer entsprechend nachrücken, so daß bei Fortsetzung dieses Spieles schließlich das Feuer den ganzen Raum des Kanales bis zum Erdmittelpunkte ausfülle, da eben alles entfernt wurde, was dieses Element hierin zu behindern vermöchte. Dieser Vorgang sei aber nicht aus der Ursache erfolgt, um keinen leeren Raum aufkommen zu lassen. „Denn es ist ganz sicher, daß das Leere, das das Nichts ist, keinen Platz in der Natur finden wird“ [212]). Die Ursache dieser Erscheinung sei lediglich die Wirkung der verschiedenen Schwere jener Elemente.

Rey erklärt nun (im 6. Kapitel): „Mein Hauptbestreben war bisher, jedermann davon zu überzeugen, daß die Luft Gewicht besitzt; denn ich behaupte, daß sie die Ursache der Gewichtsvermehrung beim Verkalken von Zinn und Blei ist“ [213]). Bevor er aber darauf näher eingeht, wie dies erfolgt, stellt er noch einige Ueberlegungen an. Die Erkennung des Gewichtes einer Sache könne entweder durch Vernunftschlüsse oder mit Hilfe der Wage erfolgen. Auf ersterem Wege sei er zur Annahme der Schwere bei allen Elementen geführt worden, und ebenso müsse er jene alte Lehre umstoßen, wonach bei der Transmutation eines Elementes [214]) in ein anderes das Gewicht zu- oder abnehme, je nachdem Verdünnung oder Verdichtung erfolge. Die Schwere sei eben derart innig mit der Ursubstanz der Elemente vereint, daß sie davon nicht getrennt werden könne. „Das Gewicht jedes einzelnen Teiles liegt mit ihm schon in der Wiege, und er trägt es mit sich bis zur Bahre. Das Gewicht ist stets das gleiche, gleichgültig an welchen Ort, in welche Form oder auf welches Volumen die Materie gebracht wird“ [215]). Auf Grund spekulativer Erwägungen findet er seine Annahme bestätigt. Er neigt überhaupt dazu, das Stu-

dium der Schwere eher durch Vernunftschlüsse als durch die Wage zu bestimmen (8. Kapitel). Letzterer Weg sei nämlich grob und nicht ohne Täuschung. Der Irrtum, daß die Luft kein Gewicht habe, rühre eben daher, daß das Wägen gewöhnlich in der Luft, zuweilen auch in Wasser vorgenommen werde, und nun kein Element in seinem eigenen Medium Schwere zeige. Wenn er nun beweisen wolle, daß die dem Kalk von Zinn oder Blei sich beimischende Luft es sei, die deren Gewichtszunahme verursache, und die Feststellung der Zunahme eben mittels der Wage in der Luft geschehe, so müsse er diesen Widerspruch beseitigen (9. Kapitel). Er behaupte darum, daß die Luft in ihren Teilchen verändert und an Gewicht vermehrt werden könne, und daß diese derart veränderten Luftteile durch Wägen in der gewöhnlichen Luftsphäre dem Gewichte nach bestimmt würden. Diese mit Gewichtsvermehrung verbundene Veränderung der Luft könne entweder durch Zumischen irgend eines anderen, schwereren Stoffes oder durch Verdichten ihrer Teilchen oder aber durch Trennung von ihren weniger schweren Bestandteilen erfolgen. Von diesen drei Möglichkeiten entschließt sich Rey für die zuletzt angeführte. Nach seiner Ansicht wird nämlich Luft (ebenso wie alle übrigen Stoffe) durch Hitzewirkung in feinere und schwerere Teile geschieden. Wenn das Feuer, wie er bewiesen zu haben glaube, beim Erhitzen der Luft darin Teile verfeinere und abscheide, so gehe diese Scheidung notwendigerweise mit einer Verdichtung und Gewichtszunahme des Rückstandes Hand in Hand (14. Kapitel).

Nach diesen vorangegangenen Erklärungen gibt er nunmehr (im 16. Kapitel) die „Förmliche Antwort auf die gestellte Frage, warum Zinn und Blei beim Verkalken an Gewicht zunehmen", mit den Worten:

„Die Gewichtszunahme kommt von der Luft; sie wurde im Gefäß durch die intensive und lange währende Einwirkung der Ofenhitze verdichtet, schwerer und anhaftend gemacht; sie vermischt sich mit dem Kalk (wozu das häufige Rühren verhilft) und hängt nun fest an dessen kleinsten Teilchen. Wie der Sand schwerer wird, wenn man ihn mit Wasser durchrührt, und dabei ein inniges Gemenge entsteht, so ist auch dieser Vorgang aufzufassen" [216]).

In den folgenden Ausführungen widerlegt Rey die Ansichten einiger Autoren über die Ursache dieser Gewichtszunahme. Nicht das Schwinden der himmlischen Hitze, die dem Blei Leben verleihe, oder der Tod des letzteren, vermehre das Gewicht beim Verkalken, wie Cardani [217]) glaube; auch die von Scaliger [218]) angenommene Ver-

zehrung der im Blei vorhandenen luftigen Teile durch das Feuer (18. Kapitel) sei nicht die Ursache hiervon, ebensowenig wie der von Caesalpinus[219]) erwähnte Ruß (19. Kapitel). Daß diese Gewichtszunahme nicht vom Gefäße (20. Kapitel), nicht von Dämpfen der Kohle (21. Kapitel), nicht von einem flüchtigen Salze der Kohle (22. Kapitel), nicht von einem flüchtigen Merkursalz (23. Kapitel) und nicht von einer durch den Kalk angezogenen Feuchtigkeit (24. Kapitel) herrühre, beweist Rey in schlagender Weise durch die Tatsache, daß Antimon beim Verkalken mittels eines Brennglases, trotz des Verlustes durch Verdampfen, doch an Gewicht zunehme. Die Ursache hiervon sei nichts anderes als „die Luft, die durch die Sonnenstrahlen erhitzt wurde, dicker und schwerer geworden ist, sich unter den Kalk mischt und dessen kleinsten Teilen anhaftet“ [220]). Dies bestätige auch seine Ansicht von der Zunahme des Gewichtes bei Zinn und Blei, da durchaus kein Unterschied zwischen der Gewichtszunahme des Antimons und der jener Metalle bestehe.

Daß der Kalk auf solche Weise nicht bis ins Unendliche durch fortwährend verdickte Luft an Gewicht vermehrt werden könne, sei einfach darin begründet, daß der Kalk diese Luft nur bis zu seiner Sättigung aufnehmen könne, was auch in dem Wachsen des Gewichtes nur bis zu einem gewissen Punkte zum Ausdrucke komme (26. Kapitel). Nach einer Erörterung, warum andere Kalke und Aschen nicht an Gewicht zunähmen (27. Kapitel), widerlegt er noch Bruns Angabe, daß Blei nicht ebenso wie Zinn beim Verkalken Gewichtsvermehrung zeige (28. Kapitel), und beschließt mit den Worten:

„Die Arbeit war mein,
„Der Nutzen dem Leser,
„Gott allein der Ruhm“ [221]).

Jean Rey hat also vor Torricelli und Otto von Guericke die Schwere der Luft als unbedingt feststehende Tatsache erkannt. Dies allein schon ist ihm als hohes Verdienst anzurechnen. Seine Ausführungen über die Ursache der Gewichtszunahme der verkalkten Metalle sind zwar nicht einwandfrei, doch tragen sie den Keim zur richtigen Erklärung in sich. Seine Gesichtspunkte haben zwei prinzipielle Fehler, was wir aus einer kurzen Betrachtung seiner Anschauung sofort erkennen werden. Er behauptet zunächst, daß alle Stoffe, sowohl einheitliche als zusammengesetzte, durch Erhitzen sich in leichtere und nach Entweichen dieser in zurückbleibende schwerere Teile scheiden. Die auf solche Weise veränderte Luft hinterlasse einen schwereren, klebrigen Anteil, der den verkalkten Stoffen anhafte. Das Gewicht

dieser anhaftenden klebrigen Luft käme beim Wägen in der gewöhnlichen Luft durch die größere Dichte zur Geltung. Durch Anhaften an den Kalk bis zu einem gewissen Grade, als dieser eben bis zur Sättigung in sich aufzunehmen vermöge, beobachte man eine bestimmte Gewichtsvermehrung bis zu einem gewissen Punkte.

Der erste prinzipielle Denkfehler liegt also in der Annahme, daß die Wärme jeden Stoff in leichtere und schwerere Teile scheidet. Rey hat die Luftverdünnung durch Erhitzen irrig gedeutet. Der zweite prinzipielle Irrtum ist in seiner Ansicht ausgedrückt, daß die Luft als solche, wenn auch im verdickten Zustande, sich an den Kalk (nicht an das Metall!) anhänge und daß hierdurch das Gewicht desselben vermehrt werde. Rey erkannte nicht, daß der Metallkalk nichts anderes ist als eine Verbindung von seinem Metalle mit der Luft.

Trotz dieser Irrtümer muß man mit Hermann Kopp[222]) erklären, daß das Reysche Werk „ein Muster ausgezeichneter Untersuchung aus der damaligen Zeit ist, und die erste Annäherung zur besseren Erklärung einer Erscheinung, deren richtiges Verständnis später auf das ganze System der Chemie reformierend einwirkte". In diesem Sinne ist Rey zweifellos als Vorläufer Lavoisiers anzusprechen.

Reys Anschauungen blieben von der Mit- und Nachwelt unbeachtet, bis einige Autoren, wie Jac. Reinb. Spielmann[223]), M. de Bordeu[224]), M. J. Corvinus[225]), M. Sage[226]) in ihren Schriften seiner Erwähnung taten. Er wäre jedoch ebenso wie seine wenig verbreitete Schrift völlig in Vergessenheit geraten, wenn nicht Pierre Bayen in einem Schreiben an den Abbé Rozier[227]) die Aufmerksamkeit auf ihn gelenkt hätte. Im Jahre 1777 veranstaltete dann M. Gobet[228]) einen Neudruck der Reyschen Schrift und fügte dieser Ausgabe einige Briefe (Reys an den Pater Mersenne, an den Apotheker Brun, sowie die Antwortschreiben) und erklärende Anmerkungen hinzu. Chr. Ehrenfr. Weigel lieferte bald einen ausführlichen Auszug[229]), und in neuerer und neuester Zeit bemühten sich verschiedene Autoren[230]), diesem scharfdenkenden und seiner Zeit vorauseilenden Manne seinen verdienten Platz in der Geschichte anzuweisen.

Reys Vergessenheit geht auf dieselben Ursachen zurück, wie wir es schon bei John Mayow dargelegt haben. Seine Zeit war einfach nicht reif dazu! Das Tatsachenmaterial war zu wenig ausreichend für die Erhärtung seiner Anschauung. Fällt doch die erste Kenntnis der Luftarten in ein späteres Zeitalter. Er war außerdem nicht be-

strebt, auf Grund seiner Ansichten neue Tatsachen aufzufinden. „Eine auf zwanzig Fakta gegründete Theorie soll deren dreißig erklären, und führt zur Entdeckung der zehn anderen. — Wenn ein Autor sich darauf beschränkt, die zwanzig bekannten Fakta anzuführen, und nun inne hält, so scheint uns sein Gedanke eine unzeitige Frucht ohne Leben. Daraus entspringt jene gänzliche Vergessenheit, der man sie übergibt“ [231]).

Es erübrigt sich die Frage, ob Lavoisier die Anschauungen dieses seines Vorläufers gekannt hat [232]), eine Frage, die ich an einer anderen Stelle bereits zu beantworten versucht habe [233]). Bis zum Jahre 1775, dem Zeitpunkte, wo Bayen durch seinen oben erwähnten Brief die Aufmerksamkeit der gelehrten Welt auf das seltene Werk dieses Mannes gelenkt hatte, dürfte dies wohl kaum der Fall gewesen sein. Dann muß aber Lavoisier entschieden von der Reyschen Schrift Kenntnis genommen haben, umsomehr, als 1777 der Gobetsche Neudruck erschienen war. Die Stelle in seiner Abhandlung „Bemerkungen über das Phlogiston. Eine Entwicklung der 1777 bekannt gemachten Theorie des Verbrennens und Verkalkens“ [234]), wo er nach Hinweis auf seine zur Erklärung der Verbrennungs- und Verkalkungserscheinungen gerichteten Versuche, ausführt: „So überzeugend auch die Versuche waren, worauf ich mich stützte, so fing man doch, wie gewöhnlich, an, zuerst die Fakta in Zweifel zu ziehen, hierauf fanden einige, die gern das Publikum überreden, alles Neue sei nicht wahr oder alles Wahre sei nicht neu, die ersten Keime dieser Entdeckung in einem sehr alten Schriftsteller. Ohne die Authentizität des Werkes zu prüfen, von welcher man sich bemüht hat, jetzt eine neue Auflage zu liefern, habe ich doch mit einigem Vergnügen gesehen, daß ein unparteiisches Publikum urteilte, eine unbestimmte, nur hingeworfene Behauptung, durch keinen Versuch unterstützt, um die sich kein Gelehrter bekümmerte, könne nicht verhindern, daß man mich nicht als den ersten Entdecker der Ursache, warum die Metalle beim Verkalken an Gewicht zunehmen, ansehen sollte“, diese Stelle bezieht sich zweifellos auf Rey und die Gobetsche Neuausgabe der Essays.

Trotzdem finden wir in keiner einzigen Publikation, in keinem Werke Lavoisiers den Namen Reys erwähnt. Nur in den nach seinem Tode erschienenen, unvollständig gebliebenen Mémoires de Chimie Bd. II, S. 78 [235]) nimmt Lavoisier zu dieser Frage deutlicher Stellung [236]): „J'ignorois alors ce que Jean Rey avoit écrit à ce sujet en 1630; et quand je l'aurois connu, je n'aurois pu regarder son opinion à cet égard, que comme une assertion vague, propre à faire

honneur au génie de l'auteur, mais qui ne dispensoit pas les chimistes de constater la vérité de son opinion par des experiences." J. G. Children[237]) dürfte aber nicht ganz im Unrecht sein mit seiner Ansicht, daß Lavoisier Rey gegenüber dasselbe Verhalten wie gegen Priestley bei der Entdeckung des Sauerstoffes beobachtet habe, wenn er auch mit der Vermutung zu weit geht, daß die Gobetsche Ausgabe der Reyschen Essais auf Veranlassung Lavoisiers selbst oder seiner Anhänger aus dem Buchhandel verschwunden und dadurch sehr selten geworden wäre.

VII. Schlußwort.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Chemie als Wissenschaft schon vor Lavoisier bestanden hat. Stahl war es, der durch seine Phlogistontheorie den Grund zu dieser Wissenschaft gelegt hat. Er ist der erste Reformator der Chemie.

Stahl hatte seine Idee des Phlogistonprinzipes aus den Becherschen Werken geschöpft. Er unterläßt es nicht, dies mehrfach und ausdrücklich hervorzuheben. „Becheriana sunt quae profero!" betont er; die „Physica subterranea" Bechers steht er nicht an, bald als ein „opus sine pari" zu rühmen, bald als „primum hactenus et princeps" u. ä. hervorzuheben. Eine würdige Art, wodurch seine eigene Größe sich in umso hellerem Lichte abhebt. Wie ganz anders ist dagegen in dieser Hinsicht das Verhalten Lavoisiers, des zweiten und größeren Reformators der Chemie. Wichtige Entdeckungen und Versuchsergebnisse seiner Zeitgenossen, die er für die Entwicklung seiner Anschauungen in genialer Weise zu verwerten weiß, nimmt er einfach für sich als eigene Entdeckungen in Anspruch. Die ihm früher oder später bekannt gewordenen Lehrmeinungen gleichzeitiger oder älterer „Vorläufer" erwähnt er bei keiner Gelegenheit, aus Furcht, daß sein eigener Ruhm verkleinert werden könnte. Dagegen ist er in vielen Fällen sehr darum bemüht, sich die Ehre der ersten Entdeckung irgend einer Tatsache oder Anschauung nicht entgehen zu lassen.

Hatte Stahl aus dem ihm zur Verfügung stehenden Tatsachenmaterial ein chemisches Lehrgebäude errichtet, und erwies sich das Fundament dieses Gebäudes im Verlaufe der Zeit zum Tragen weiterer Bauansätze als zu schwach, so brachte Lavoisier durch heftige Vorstöße diesen Bau zum Einsturze und führte aus seinen Trümmern

und aus den seither von anderen wissenschaftlichen Arbeitern aufgestapelten Baumaterialien, auf breiterer und sicherer Grundlage, nach einem umfassenderen Plane ein modernes Lehrgebäude auf. Hatte Lavoisier das Phlogiston, das Fundament des Stahlschen Lehrgebäudes, in einem förmlichen Gerichtsverfahren vernichtet, so wirft dies auf seine wissenschaftliche Auffassung ein eigenartiges Licht[238]).

Gleichzeitig und vor Lavoisier war von einem Bayen, einem Lomonossow, Mayow und Rey der Grund zu einem solchen Lehrgebäude gelegt, waren Pläne und Skizzen zur Bauausführung geliefert worden. Ging der erstere zu langsam zu Werke, so daß er erst in Anfängen war, als Lavoisier bereits seinen Aufbau zu erheblicher Höhe gebracht, so hatten die anderen einfach kein Material, um einen solchen Bau wirklich auszuführen. Diese gleichsam über die Grundmauern nicht hinausragenden Lehrgebäude blieben unbeachtet, bis durch die Lavoisiersche Schöpfung die Aufmerksamkeit auf sie gelenkt wurde. Und Lavoisier, der Bayens Plan sicher benutzt, der von den mehr oder weniger reifen Skizzen jener anderen Männer Kenntnis erhalten hatte, wollte seinen Ruhm nicht mit diesen seinen Vorläufern geteilt sehen. Er wollte das ganze Werk als sein eigenes, als ein ausschließlich und allein aus seinen eigenen Kräften heraus vollbrachtes angesehen wissen.

Es ist darum — um im Bilde zu bleiben — Lavoisier einem Baumeister zu vergleichen, der aus fremdem Baumaterial, und wohl auch an der Hand fremder Pläne und Skizzen, ein großes Gebäude nach eigener konstruktiver Auffassung ausführt und dieses sowohl in Hinsicht des Materials als auch in bezug auf planmäßige Ausgestaltung als sein völliges Eigentum anerkannt sehen will. Trotz seines genialen Werkes wirft diese seine Eigenart starke Schatten auf seinen wissenschaftlichen Charakter, die keine oratorische Schönfärberei zu beseitigen vermag.

Mit Kopp „fühlt man peinlich die Verpflichtung, in die Schilderung eines wissenschaftlichen Charakters, welcher so viel Licht bietet, auch die Schatten eintragen zu müssen, die leider nicht fehlen; die Geschichtsschreibung legt jedoch diese Verpflichtung auf, und sich ihr entziehen, wäre gleichbedeutend damit, zu schmälern, was anderen zukommt“ [111]).

Anmerkungen.

1) Rodolphe Fittig, Remarques à propos du mémoire de MM. Js. Pierre et Puchot sur l'alcool propylique. Bull. mens. de la Societé Chimiques de Paris. N. S. Tome XI, S. 276 (1869).

2) Adolphe Wurtz, Réponse a M. Fittig, ebenda S. 277—78. Siehe folg. Anm.

3) Alphons Oppenheim, Geschichte der chemischen Theorien, von Ad. Wurtz. Deutsch herausgegeben. Berlin 1870, Vorw. S. III—IV.

4) A. a. O. S. 1. Oppenheim macht in seinem Vorwort (S. V) auf die Tatsache aufmerksam, daß die Kritik des Wurtzschen Werkes im Literarischen Zentralblatte (1869, S. 291 ff.), die „mit den Anfangsbuchstaben Kr. eines wohlbekannten Chemikers unterzeichnet ist", Sätze aufweist: „Wurtz beginnt seine Geschichte der Ideen in der Chemie mit dem Satze: La chimie est une science française. Dieser marktschreierische Trumpf bezeichnet schon genügend den Drehpunkt und das Ziel seiner Darlegungen", Sätze, die erst durch den Herausgeber des Liter. Zentralbl. eigenmächtig aus denen des Kr.schen Manuskriptes: „Wurtz beginnt seine Darlegungen der Entwicklung der Ideen in der Chemie mit dem Satze: La chimie est une science française, und bezeichnet damit sehr treffend den Drehpunkt seiner Darlegung" jene Form erhalten hätten.

5) Jakob Volhard, Die Begründung der Chemie durch Lavoisier. Journ. f. prakt. Chem. N. F., Bd. 2, S. 1—47 (1870).

6) Aehnlich drückt sich Ramsay (Vergangenes und Künftiges aus der Chemie, Deutsche Ausg. von W. Ostwald, Leipzig 1909, S. 164) aus: „Lavoisier kann indessen nicht zu den großen Entdeckern gerechnet werden, obwohl er sich als Erklärer der Entdeckungen anderer ausgezeichnet hat."

7) A. a. O. S. 46. 8) A. a. O. S. 9.

9) Ibid. 10) Ebenda S. 10.

11) Volhard ist da mit seinem Gewährsmanne Kopp [Gesch. d. Chemie I, 303 (1843) ebenso wie E. v. Meyer (Gesch. d. Chemie, Leipzig 1905, S. 148, Fußnote)] nicht ganz im Recht. In der fraglichen Abhandlung über den Gips (Analyse du Gypse, Par M. Lavoisier, in den Mem. de Math. et de Phys. Present. a l'Acad. R. des Sc., T. V, à Paris 1768, S. 341—357. Siehe auch die deutsche Uebertragung in: Herrn Lavoisier physikalisch-chemische Schriften. Aus dem Französischen von Christ. Ehrenfr. Weigel. Greifswald 1785, Bd. 2, S. 1—28) findet sich ganz am Schlusse eine Fußnote, worin Lavoisier angibt, „nach der Vorlesung seiner Abhandlung erfahren zu haben, daß Hr. Marggraf in den Abhandl. der Akad. zu Berlin von 1750, S. 144 einige ‚Versuche über das Fraueneis' geliefert", und wo er „jedem, der eine wichtigere umständliche Erörterung zu finden verlange", rät, „die Abhandlung selbst nachzusehen, da sie nur verlieren könne, wenn sie durch eine andere Hand gehe" (S. Weigel, S. 26 u. 28). H. Kopp hat übrigens selbst (Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit, München 1873, S. 142—43, Fußnote) berichtigt, daß Lavoisier später „dieser Arbeit Marggraffs als einer ihm nachträglich bekannt gewordenen" gedacht habe.

12) Volhard, a. a. O. S. 11.

13) Die Abhandlung Volhards entbehrt nicht eines gewissen politischen

Hintergrundes — der deutsch-französische Krieg war gerade ausgebrochen — und hat seinerzeit großes Aufsehen erregt. Die Russisch-chemische Gesellschaft (siehe Ber. chem. Ges. 1870, S. 873) sprach in ihrer Sitzung vom 8./20. Oktober jenes Jahres über diese und eine hieran anschließende Arbeit Kolbes („Ueber den Zustand der Chemie in Frankreich", Journ. f. prakt. Chem. N. F., Bd. 2, 173—183 [1870]) ihr Bedauern aus, weil angeblich durch diese Ausführungen ein der Wissenschaft fremdes Element in diese eingeführt werde. N. Zinin, A. Butlerow, D. Mendelejeff und A. Engelhardt veröffentlichten ferner in Nr. 271 der St. Petersburger Zeitung eine Erklärung, die sich nicht so sehr gegen den sachlichen Teil jener Abhandlungen wendet, als vielmehr die ihrer Ansicht nach zu Grunde liegenden Motive und die Zeit der Veröffentlichung rügt. Volhard weist nun in einer „Berichtigung" (Journ. f. prakt. Chem. N. F., Bd. 2, S. 381—384) nach, daß seine Abhandlung noch bevor an einen Ausbruch des deutsch-französischen Krieges zu denken war, abgefaßt und erschienen sei. Er betont ferner ausdrücklich, es sei nicht seine Absicht gewesen, den Ruhm Lavoisiers zu verringern, er habe den großartigen und dauernden Einfluß Lavoisiers auf die Entwicklung der chemischen Wissenschaft nirgends bestritten, er hätte bloß „den Schlüssel zum Verständnis der wissenschaftlichen Tätigkeit dieses ausgezeichneten Mannes" (a. a. O. S. 383) suchen wollen und darin finden zu müssen gemeint, daß Lavoisier kein Chemiker war. Bei dem Umstande, daß Chemie damals fast ausschließlich von Aerzten und Apothekern getrieben wurde, und da Lavoisier ferner weder ärztliche noch pharmazeutische Bildung genossen, sei dies kein Grund zu Verwunderung oder Tadel. Es sei auch nichts weniger als unerhört, daß die gänzliche Umgestaltung einer Wissenschaft von einem Dilettanten ausgehe, vielmehr zeige die Geschichte der Wissenschaft mehrere solcher Fälle. Édouard Grimaux (Lavoisier 1743—1794, Paris 1888, S. 363) spricht von der Abhandlung Volhards, die er aus der Uebersetzung des „Moniteur de scientifique de 1872" zitiert, als von einem „pamphlet", und stellt die Behauptung (S. 364) auf: „Diminuer la part de gloire de Lavoisier, c'est diminuer le patrimoine de l'humanité."

14) Hans Christian Oersted, Neue Beiträge zu dem Geist in der Natur. Deutsch von K. L. Kannegießer. Leipzig 1858, Bd. I (S. 143—174, Betrachtungen über die Geschichte der Chemie. Eine Vorlesung, die 1805 gehalten wurde), S. 169.

15) Ebenda S. 168.

---

16) Geb. zu Speier 1635, gestorben 1682 zu London.

17) Francof. 1669. Der eigentliche Titel lautet: Acta laboratorii chymici Monacensis seu Physica subterranea. Die späteren Auflagen führten den angegebenen abgekürzten Titel.

18) Wenn auch Becher für die Entwicklung der Chemie als wichtig gelten muß dadurch, daß er als erster zusammenfassende theoretische Anschauungen zur Erklärung schon früher bekannter Tatsachen aussprach, so ist es aber verfehlt, ihn darum „einem — — Boyle, einem Mayow bei weitem voranzustellen" (Kahlbaum-Hoffmann, S. 2 der Lit.-Anm. 88), weil Bechers theoretische Ansichten trotz ihrer Anlehnung an die älteren Lehren bei weitem tiefer greifende und ausbildungsfähigere gewesen seien als die aller seiner Vorgänger,

„Boyle etwa ausgenommen. Boyle aber, dessen Anschauungen sich in der Tat den unsrigen in hohem Grade nähern, blieb ohne Einfluß, er stand zu hoch über seinen Zeitgenossen" (Kahlbaum l. c.).

Demgegenüber ist festzustellen, daß Mayows Anschauungen sich den unserigen noch viel mehr nähern als die Boyles (vergl. das V. Kap.). Jener stand viel höher über seinen Zeitgenossen. Mayows Lehrmeinungen bieten sich jedenfalls „als bei weitem tiefer greifende, eingehendere und ausbildungsfähigere" als etwa die Bechers dar.

19) Geb. 1660 in Ansbach, gest. 1734 in Berlin.

20) Es ist interessant, was Kant (in der Vorrede zur „Kritik der reinen Vernunft" S. XII) über Stahl äußert. „Als Galiläi," sagt er, „seine Kugeln die schiefe Fläche einer von ihm selbst gewählten Schwere herabrollen, oder Torricelli die Luft ein Gewicht, was er sich zum voraus dem einer ihm bekannten Wassersäule gleich gedacht hatte, tragen ließ, oder in noch späterer Zeit, Stahl Metalle in Kalk, und diesen wiederum in Metall verwandelte, indem er ihnen etwas entzog und wiedergab, so ging allen Naturforschern ein Licht auf. Sie begriffen, daß die Vernunft nur das einsieht, was sie selbst nach ihrem Entwurfe hervorbringt; daß sie mit Prinzipien ihrer Urteile nach beständigen Gesetzen vorangehen und die Natur nötigen müsse, auf ihre Fragen zu antworten, nicht aber sich von ihr gleichsam am Leitbande gängeln lassen müsse; denn sonst hängen zufällige, nach keinem vorher entworfenen Plane gemachte Beobachtungen gar nicht in einem notwendigen Gesetze zusammen, welches doch die Vernunft sucht und bedarf."

21) Conspectus chemiae theoretico practicae. T. I. Halae 1730. Aus dem Lateinischen ins Teutsche übersetzt. Erster Theil, Halle 1749.

22) Kongl. Svensk. Vetensk. Acad. Handl. Bd. XVIII för Ar 1757 Nr. 4, S. 321 ff. bezw. Memoires de l'Académie (des Sciences Arts et Bellet Lettres) de Dijon, à Dijon Bd. I, 1769.

23) Es ist ausdrücklich hervorzuheben, daß Stahl selbst nirgends eine derartige Ansicht über die negative Schwere seines Phlogistons geäußert hat. Es ist ein grober Irrtum Höfers, wenn er (in seiner Histoire de la Chimie, Tome II, Paris 1843, S. 407) zitiert: „Je sais fort bien — c'est Stahl (sic!) qui parle — que les métaux augmentent de poids pendant leur calcination. Mais ce fait, loin d'infirmer ma théorie, vient, au contraire, ma veillussement à son appui. Car le phlogistique étant plus léger que l'air, tend à soulever le corps avec laquel il est combiné, et à lui faire perdre une partie de son poids: ce corps pèse donc davantage après avoir perdu son phlogistique." In der zweiten Auflage seines Werkes (Revue et augmentée. Tome II. Paris 1869, S. 399) spricht er gelegentlich dieses Zitates allerdings von „phlogisticiens"; in seiner späteren „Histoire de la Physique et de la Chimie" (Paris 1872, S. 466) zitiert er wieder diese Stelle, nunmehr aber als eine der „Stahliens". Abgesehen davon, daß mit diesem letzteren Ausdrucke nur die unmittelbaren Schüler Stahls zu bezeichnen wären, findet sich dieses Höfersche Zitat weder in Stahls Werken noch in Schriften seiner Schüler und überhaupt in keinem Werke eines Phlogistikers.

In seiner „Geschichte der Chemie" (2. Aufl., Leipzig 1855, S. 42) bringt J. R. Wagner, der berühmte Würzburger Technologe, die ganzen hierher gehörigen Ausführungen Höfers in wortgetreuer Uebertragung als eigene Gedankenarbeit!

24) Digressions academiques ou Essais sur quelques sujets de Physique, de Chimie et d'Histoire naturelle; ferner Rozier, Observ. sur la Phys. T. I. Janv. 1773;

siehe auch Crell, Die neuesten Entdeckungen in der Chemie. Leipzig 1784, Teil XI, S. 150—168.

25) In seiner Histoire naturelle, zweiter Supplementband 1774.

26) Siehe Lit.-Anm. 95.

27) J. B. Trommsdorff, Versuch einer allgemeinen Geschichte der Chemie. Erfurt 1806, 3. Abt., S. 90.

28) Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit. Bd. X der „Geschichte der Wissenschaften in Deutschland. Neue Zeit". München 1873, S. 136.

29) Lavoisier wurde am 16. August 1743, also 6 Monate später als Scheele, zu Paris geboren. Sein vermögender Vater ließ ihm eine glänzende Erziehung angedeihen. Er studierte Mathematik, Astronomie, Mineralogie, Botanik, Geognosie und Chemie. Den Unterricht in der letzteren Wissenschaft erhielt er durch den in hohem Ansehen stehenden Rouelle. Im Alter von 23 Jahren wandte er sich, ursprünglich über die Wahl seiner Lebensbahn unentschlossen, der Chemie zu, nachdem ihm kurz vorher die Akademie wegen der besten Lösung einer Preisfrage über die Beleuchtung der Stadt Paris eine goldene Medaille zuerkannt hatte. Mit Rücksicht auf diese Arbeit wurde er 1768 an die Stelle Barons, eines wenig bekannten Chemikers, zum Mitgliede der Akademie ernannt. Im Jahre 1771 bewarb er sich beim Finanzwesen um eine Stelle als Generalpächter und vermählte sich dann mit der Tochter des Generalpächters Paulze. Unter dem Ministerium Turgot wurde er (1776) an die Spitze der Salpeterregie berufen. Man war damals gewohnt, Salpeter aus der Erde von Kellern zu gewinnen. Die Beamten der Regie hatten das Recht, eventuell gewaltsam die Keller der Wohnungen nach Salpeter abzusuchen. Lavoisier schaffte diesen Gebrauch ab und gab Anleitungen zur künstlichen Erzeugung des Salpeters, die lange Zeit zur Richtschnur gedient hatten. An der Spitze der Schießpulverfabrikationsverwaltung, vervollkommnete er die Fabrikation und Güte dieses Produktes. Das französische Schießpulver war um diese Zeit nicht nur dem aller anderen Nationen gleichwertig, sondern übertraf diese sogar an Tragkraft. Im Jahre 1790 wurde er zum Mitgliede der berühmten Kommission für die Regulierung des Maß- und Gewichtssystems ernannt. Trotz der Verdienste um das Vaterland und um die Wissenschaft wurde er am 2. Mai 1794 samt allen anderen Generalpächtern auf die Proskriptionsliste gesetzt und am 8. Mai (in seinem 51. Lebensjahre) enthauptet. Am 15. Thermidor (2. August) 1796 wurde von dem Lycée des Arts im Palais Royal, dem damaligen Maison d'Egalité, ein Gedächtnisfest des Todes von Lavoisier gefeiert. Die Rede hielt Fourcroy. Ein Auszug aus derselben ist in der von C. M. Wieland herausgegebenen Zeitschrift: „Der Neue Teutsche Merkur vom Jahre 1796" (Weimar 1796, Bd. III, S. 187—192) zu finden.

30) Oeuvres (siehe Lit.-Anm. 70) Tom. II, S. 103. Hier ist die Uebersetzung von Volhard (a. a. O. S. 12) zitiert. Die Originalstelle ist zuerst in den nach Lavoisiers Tode herausgegebenen Memoires de Chemie (siehe S. 78 der Anm. 108) zum Abdrucke gelangt.

31) De l'Acad. Roy. des Sciences, par M. Lavoisier, Tome Premier, à Paris 1774. Aus dem Französischen übersetzt von Christian Ehrenfried Weigel. Greifswald 1783. Die von Lavoisier angekündigten übrigen Bände sind nicht erschienen, wohl aber sind über die in der Anzeige erwähnten Gegenstände Abhandlungen in den Memoiren der Akademie abgedruckt. Diese und noch andere Aufsätze und Berichte wurden von C. E. Weigel gesammelt,

übersetzt und mit Anmerkungen herausgegeben, in einem 2. u. 3. Bande (Greifswald 1785), welche Sammlung durch H. F. Link mit einem 4. u. 5. Bande (Greifswald 1792 bezw. 1794) vervollständigt wurde. Diese Sammlung führt den Titel: „Herrn Lavoisier, Mitglied der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Paris, physikalisch-chemische Schriften." Der Einfachheit halber ist hier fast ausschließlich diese vortreffliche Uebersetzung zitiert.

32) Ibid. I. Teil. Historischer kurzer Begriff der elastischen Ausflüsse, welche während der Verbrennung, Gärung und während dem Brausen, von den Körpern entbunden werden, S. 1—166. Zu diesem Teile hat C. E. Weigel unter dem Titel: Beiträge zur Geschichte der Luftarten in Auszügen als ein Nachtrag zu dem historischen kurzen Begriffe elastischer Ausflüsse in Herrn Lavoisiers physikalisch-chemischen Schriften Bd. I, Teil I, Greifswald 1784, einen besonderen Nachtrag geliefert, da er Auszüge aus älteren und gleichzeitigen Schriften, die ihm wichtig erschienen, nicht gegen die Absicht Lavoisiers in der Uebersetzung einschalten wollte, wo er annehmen mußte, daß „manche der älteren Abhandlungen dem Herrn Lavoisier nicht unbekannt gewesen sein konnten" (sic!) und er also voraussetze, „daß sie von ihm mit Fleiß übergangen wären".

33) Ibid. S. 167—306. Der Auszug aus den Protokollen der Königlichen Akademie der Wissenschaften vom 7. Dezember 1773, den erwähnten Bericht an die Akademie enthaltend, ist hierin S. 307—326 zu finden.

34) Ibid. S. 245—246.

35) Wie man aus seinen Laboratoriumsnotizen (Berthelot, Rev. chim., Paris 1890, S. 327) ersehen kann, hat er diesen Gedanken schon am 29. März 1773 gefaßt, hierbei jedoch an die Möglichkeit gedacht, daß die weitere Verkalkung durch den die Oberfläche des Metalles bedeckenden Metallkalk verhindert würde.

36) A. a. O. S. 258. 37) Ibid. S. 294—295.

38) Berthelot a. a. O. S. 234—246. — Vergl. auch Weigel a. a. O. Bd. I, 2. Teil, Kap. 1, sechster Versuch, S. 179—181.

Daß er die Benennungen „fixe Luft", „gebundene Luft", „mephitisches Gas", „mephitische Säure" für gleichlautende Ausdrücke des Gases aus Metallkalken (mit Kohlenstaub), aus Gewächsen (durch Gärung), oder aus kohlensauren Alkalien (durch Säuren) hält, geht aus seinen eigenen Worten hervor. Weigel, Bd. II, S. 328.

39) Die Abhandlung wurde am 12. November 1774 unter dem Titel: „Memoire sur la calcination des Metaux dans les vaisseaux fermés et sur la cause de l'augmentation de poids qu'ils acquierent pendant cette operation" gelesen. In dieser Form ist sie in Roziers Observ. sur la Phys. T. IV, Decembre 1774, S. 446 bis 449 zu finden. Am 10. Mai 1777 wurde sie der Akademie übergeben und in den Mém. de l'Acad. Roy. des Sc. für das Jahr 1774, S. 351—367 abgedruckt.

40) Weigel (Anm. 31) Bd. II, S. 333. Lavoisier ließ sich diese Wage von einem „Hrn. Chemin, Justirer bei der Münze", anfertigen. Sie diente ihm schon zu seinen 1768 angestellten Versuchen über die Umwandlungsmöglichkeit von Wasser in Erde (siehe ibid. S. 62). Damals erwähnte er, daß sie bei einer Belastung von 5—6 Pfund mit weniger als einem Grane noch einen Ausschlag gab. Trotz der sorgfältigen Herstellung der Wage habe sich beim Umwechseln der Schalen einiger Unterschied im Gewichte gezeigt. Er nahm daher das Mittel beider Wägungen und fand kaum einen Unterschied von kleinen Brüchen eines Granes. Die Tragfähigkeit seiner Wage ging bis auf 8—10 Pfund.

Bei den Wägungen gelegentlich dieser Versuche fällt ihm auf (ibid. S. 344

bis 345), daß dieselbe Retorte warm weniger als kalt wog. Ein entgegengesetzter Ausschlag hätte ihn weniger befremdet. Er wollte ursprünglich diese Erscheinung auf Rechnung der Ungenauigkeit seiner Wage schieben, doch kommt er bald zur richtigen Einsicht: „Die Hitze dehnt bekanntlich das Glas, wie fast alle Körper, aus; hieraus folgt, daß die Retorte, da sie heiß war, einen größeren Raum einnehmen mußte, als wie sie kalt war; sie mußte folglich einen beträchtlicheren Umfang Luft aus dem Wege treiben und ihre Schwere daher um so viel geringer seyn, als das ganze Gewicht des Ueberschusses des aus dem Wege getriebenen Umfanges der Luft betrug: dieser Umstand wird hinreichen, einzusehen, wie bedenklich die Versuche dieser Gattung seyn und wie viel daran gelegen sey, die kleinsten Umstände dabei in Gewißheit zu setzen."

41) Weigel a. a. O. Bd. II, S. 351—352.

42) Weigel ibid. S. 353. 43) Weigel ibid. Siehe Anm. 39.

44) Berthelot, Rev. chim. S. 264: „On était bien persuadé que cet air ainsy dégagé d'une espèce de chaux métallique était de l'air fixe et on lui a fait subir l'épreuve de l'eau de chaux. Il l'a rendu un peu opale sans en occasioner la précipitation."

45) Dieser Brief ist in der Revue gén. des sciences pures et appliquées 1890, I, 1, veröffentlicht. Das hierzu gehörige Konzept Scheeles ist in den von Nordenskiöld zugänglich gemachten Laboratoriumsaufzeichnungen Scheeles S. 406 zu finden.

46) Aus Scheeles Laboratoriumsaufzeichnungen (Nordenskiöld S. 460) geht hervor, daß er schon 1771—72 Silberkarbonat trocken destilliert hat. Er erhielt dabei „aerem fixum und die Hälfte Vitriolluft" sowie in der Retorte zurückbleibendes reduziertes Silber.

47) Experiments and Observations. London 1775, Vol. II, S. 34. Priestley war der Ansicht, daß dieser Mercurius praec. per se, der durch Erhitzen von Quecksilber an der Luft erhalten wurde, hierbei etwas Salpeterartiges aus der Luft aufgenommen habe (ibid. S. 35), da er dasselbe feuernährende Gas aus dem gewöhnlichen (mit Hilfe von Salpetersäure dargestellten) roten Präzipitat gewonnen hatte und glaubte, daß jene charakteristischen Eigenschaften des Gases von der zur Verwendung gelangten Salpetersäure herrühren oder jedenfalls damit im kausalen Zusammenhange ständen.

48) In der in Amerika zur Verteidigung der Phlogistontheorie noch 1800 geschriebenen Streitschrift: The doctrine of phlogiston established and that of the composition of water refuted. Die Stelle ist in H. Kopp, Gesch. d. Chemie, III. Teil. Braunschweig 1845, in der Fußnote auf S. 205—206 wörtlich wiedergegeben.

49) Observations sur la Phys., T. V, P. V, Mai 1775, S. 429—433.

50) Unter dem Titel: Memoire sur la Nature du Principe qui se combine avec les Metaux pendant leur calcination, et qui en augmente le poids. Par. M. Lavoisier, in den Mem. de l'Ac. R. des Sc. Ann. 1775. à Paris 1778, S. 520—526. In den Histoire de l'Acad. für das Jahr 1775 ist diese Abhandlung S. 9—10 kurz angezeigt. Siehe Weigel (Anm. 31) Bd. II, S. 357—368.

Bei der Verfolgung der Ideenentwicklung Lavoisiers ist diese eigentümliche Art der Publikation in den Memoiren der Akademie sehr erschwerend. Die Memoiren der Pariser Akademie wurden damals manchmal bis zu 4 Jahren verspätet veröffentlicht und hierin, in der Zwischenzeit umgearbeitete, ja sogar erst viel später geschriebene Abhandlungen aufgenommen. Man ersieht dies

sehr häufig aus Abhandlungen, die ihrem Inhalte nach einer viel späteren Zeit angehören müssen, als der Jahrgang, worin sie enthalten sind, erwarten läßt. In diesem Sinne sind die damaligen Memoiren der Akademie nicht immer als sichere Urkunden zu betrachten, die für die Resultate und Kenntnisse der Autoren für den Zeitpunkt der Jahresangaben auf den Titelblättern maßgebend wären.

In dem vorliegenden Falle hat Lavoisier die Abhandlung vom Jahre 1775, mit den bis 1778 erworbenen Kenntnissen einfach retuschiert. Dies fällt schwer ins Gewicht! Er beansprucht damit für diesen Zeitpunkt eine Stufe der Erkenntnis, welche er erst später erreichte!

51) Weigel a. a. O., Bd. II, S. 357—358.

52) „N'est ni une des parties constituantes de l'air, ni un acide particulier répandu dans l'atmosphère, c'est l'air lui-même, en entier, sans altération, sans décomposition."

53) 1 once = 30,59 g = 8 gros = 3,82 g = 72 grains. 1 grain = 0,053 g, 1 alter französischer Kubikzoll = 19,84 ccm.

54) Weigel (l. c.) S. 365.

55) Ibid. S. 367.

56) Jörgensen hat (siehe Sammlung chem. u. chem.-tech. Vorträge XIV, 1909. Die Entdeckung des Sauerstoffes, aus dem Dän. von O. Ortwed und M. Speter, S. 163) darauf hingewiesen, daß die allgemeine Annahme, wonach diese Abhandlung erst 1779 (in den für das Jahr 1776 erschienenen Mémoires de l'Acad.) gedruckt worden sei, irrig ist, da dieser Abhandlung im Vorwort des im Jahre 1777 (wahrscheinlich zu Anfang desselben) erschienenen Vol. III von Priestleys Experiments and Observations Erwähnung getan wäre, wo eben auf ein Werk mit dem Titel: Recueil des Mémoires sur la formation et fabrication de Salpêtre, par les Commissaires nommés par l'Academie pour le jugement du prix du Salpêtre, Bezug genommen wird. Die Nachforschungen Jörgensens ergaben, daß dieses Werk, ein 622 Seiten starker, 1776 gedruckter Band (auf S. 601—617), die Lavoisiersche Abhandlung tatsächlich schon 1776 gedruckt enthält und daß die 1779 (beim Wiederabdrucke in den Memoires für 1776) vorgenommenen Aenderungen sich auf ganz unwesentliche Zahlenangaben beschränken. Am 12. April 1776 gelesen, wurde sie im Dezember 1777 wieder eingeliefert und hiervon ein Auszug in der Histoire de l'Acad. Roy. dieses Jahres eingerückt (S. 27—29). Siehe Weigel (l. c.) Bd. II, S. 377, Fußnote 209.

57) Weigel a. a. O. S. 377. 58) Ibid. S. 383.

59) Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit, S. 181.

60) Weigel, Bd. IV, S. 142.

61) Weigel a. a. O. Bd. II, S. 396—422.

62) Priestley hielt die Vorlesung über diesen Gegenstand am 25. Januar 1776 in der Royal Society. Sie wurde in den Phil. Trans. 1777, 66, 220 abgedruckt, und erschien in den Exp. and Obs. on diff. Kinds of air, Vol. III. London 1777. Siehe den Auszug in Weigels „Beiträge zur Geschichte der Luftarten". Greifswald 1784, Teil I, S. 348—350.

63) Weigel (Anm. 31) Bd. III, S. 41.

64) Experiences sur la respiration des animaux, et sur les chaugemens qui arrivent a l'air en passant par leur poumon, gedruckt in den Mém. de l'Acad. R. des Sc. für das Jahr 1777, Paris im Jahre 1780, S. 185—194.

65) Weigel (l. c.) Bd. III, S. 53.

66) Ibid. S. 57—73. In den Mem. de l'Acad. R. des Sciences (a Paris) Ann. 1777, S. 195—204.

67) Ibid. S. 67.

68) So besonders Dumas in seinen Vorlesungen über Philosophie der Chemie. Deutsch von C. Rammelsberg. Berlin 1839, S. 110 ff.

69) Siehe Anm. 11. Weigel a. a. O. Bd. II, S. 23.

70) Oeuvres De Lavoisier, Publiées par les soins de son Excellence de Ministre de l'instruction publique et des Cultes. Paris 1864—1868, Tom. III, S. 261—262. Lavoisier erwähnt hier, daß Stahls Lehre unter dessen Namen erst vom Jahre 1723 an in Frankreich gelehrt wurde. „On se persuadera difficilement cependant qu'une doctrine aussi célèbre en Allemagne, aussi digne de l'être, ait été tellement confinée pendant douze ans dans le lieu qui l'avait vue naître, qu'il n'en ait rien pénétré dans les pays voisins et surtout en France."

71) Mémoire sur la combustion en general. Mém. de l'Ac. Roy des Sciences. Ann. 1777, S. 592—600. Siehe Weigel Bd. III (1785), S. 170—188.

72) Weigel l. c. S. 176.

73) Ibid. S. 184—185. 74) Ibid. S. 186.

75) Ibid. S. 281—291. 76) Ibid. S. 289.

77) Weigel (l. c.) Bd. III, S. 173, in der „Abhandlung vom Verbrennen überhaupt".

78) W. Ramsay, Die Gase der Atmosphäre und die Geschichte ihrer Entdeckung. 3. Aufl. Deutsch von Max Huth. Halle a. S. 1907, S. 74. Die Jahreszahl 1781 ist falsch. Auch an einer anderen Stelle (S. 64) führt Ramsay an, daß Sir Charles Blagden im Jahre 1781 Lavoisier Cavendishs Resultate mitgeteilt habe. Tatsächlich ist dies aber erst 1783 erfolgt.

79) J. P. Muirhead, Correspondence of the late James Watt on his discovery of the theorie of the composition of water. London 1846, S. 41. H. Kopp, Beiträge zur Geschichte der Chemie. Braunschweig 1869, Stück III: Die Zusammensetzung des Wassers, S. 271.

80) In dem (Anm. 79) erwähnten Briefe von Laplace an De Luc über die Menge des erhaltenen Wassers: „Nous avons obtenu de cette manière plus de 2½ gros d'eau pur", eine Angabe, welche Lavoisier in seinem späteren Vortrage auf 5 gros hinaufsetzte.

81) Observ. s. l. Phys. 1783, Tom. XXIII, S. 453.

82) Mém. de la Acad. Royale des sc. pour 1781, à Paris 1784. Siehe die Weigelsche Uebersetzung, fortgesetzt von D. H. F. Linck Bd. IV (1792), S. 1—33; „Abhandlung über die Zerlegung des Wassers."

83) Nach Lavoisiers Angabe (siehe Linck, l. c. S. 22) erhielten Meusnier und er, auf Befehl des Königs, von der Akademie im Winter 1783—84 den Auftrag, mit „Rücksicht auf die ärostatischen Maschinen" sich mit der Frage zu beschäftigen, ob man nicht „auf eine vorteilhafte Weise brennbare Luft im großen machen könne". „Es war natürlich," bemerkt er, „daß wir sie aus dem Wasser zu ziehen suchten, wo wir sie in großer Menge vermuteten". Diese Versuche sind in der „Abhandlung, worin durch die Zersetzung des Wassers bewiesen wird, daß diese Flüssigkeit keine einfache Substanz ist, und daß es verschiedene Mittel gibt, brennbare Luft im großen zu erhalten, die ein Bestandteil desselben ist. Von Hrn. Meusnier und Lavoisier" (Linck l. c. S. 34—52), vorgelesen den 21. April 1784, in den Memoiren für 1781 (S. 269) niedergelegt.

84) Linck a. a. O. S. 3. 85) Ibid. S. 6.

86) Crell, Chemische Annalen 1786, Bd. 1, S. 58 ff.; Kopp, Geschichte der Chemie, III. Teil. Braunschweig 1845, S. 270—271, Fußnote; Kopp, Beiträge (siehe Anm. 80) S. 269, Anm. 70 daselbst.

87) Linck l. c. S. 8.

88) Georg W. A. Kahlbaum und August Hoffmann, Die Einführung der Lavoisierschen Theorie im besonderen in Deutschland. II. Abschnitt: Ueber den Anteil Lavoisiers an der Feststellung der das Wasser zusammensetzenden Gase. Monographien aus der Geschichte der Chemie, 1. Heft. Leipzig 1897, S. 150—165.

89) A. a. O. S. 165. Kahlbaum und Hoffmann stützen sich bei ihren Feststellungen auf die durch Berthelot (La Revolution chimique, Paris 1890) veröffentlichten Laboratoriumsaufzeichnungen Lavoisiers, besonders aber auf eine bis dahin vollkommen übersehene kleine Schrift, die von großer Wichtigkeit für die Geschichte der Zusammensetzung des Wassers ist, auf die „Neue chemische Nomenklatur für die deutsche Sprache, von Christoph Girtanner". Berlin 1791.

90) Linck l. c. (Bd. IV), S. 174—197. 91) A. a. O. S. 175—176.

92) Linck l. c. S. 285—333. Siehe auch Oeuvres, T. II, S. 623 ff. und Mémoire de l'Acad. d. Scienc. p. l'ann. 1783, S. 505.

93) Siehe Literaturangabe in Anm. 88, S. 20.

94) Linck a. a. O. S. 286.

95) Dictionnaire de Chymie contenant la théorie et la pratique de cette science, son application à la physique, à l'Histoire naturelle, à la médecine et à l'économie animale etc., à Paris 1766 und 1768. 8° (12°). Vol. I, II. Nachgedruckt à Yuerdon 1766, Vol. I—III, 8°. Von K. Wilh. Pörner unter dem Titel: „Allgemeine Begriffe der Chymie, nach alphabetischer Ordnung, aus dem Französischen übersetzt und mit Anmerkungen vermehrt." Leipzig, 8°. Teil I, II 1767, III 1769 ins Deutsche übertragen.

96) Manuel de chymie 1766.

97) Lavoisiers Ableitung des Wortes „Gas" siehe seine Opuscules physiques et chimiques. T. I, à Paris 1774 oder Weigel (l. c.) Bd. I, S. 6, Fußnote a: „Gas kommt vom holländischen Ghoast, welches Geist bedeutet. Die Engländer drucken den nämlichen Begriff durch das Wort Ghost und die Deutschen durch Geist aus. Diese Wörter haben eine zu große Aehnlichkeit mit dem Worte Gas, als daß man daran zweifeln könnte, daß solches jenen nicht seinen Ursprung zu danken habe." Vergl. des Verfs. Ausführungen „Zur Etymologie und Geschichte des Namens ‚Gas'" in der Chem.Ztg. (Cöthen) Bd. XXXIV (1910), S. 193/194.

98) Linck a. a. O. (siehe Anm. 92) S. 311. 99) Ibid. S. 333.

100) In seinem 1787 erschienenen „Essay on Phlogiston". Vergl. Richard Kirwans Esqu. Physisch-chemische Schriften. Aus dem Englischen von D. Lorenz Crell, III. Bd., 2. Stück, 1788, S. 232—392: „Ueber das Phlogiston und die Bestandteile der Säuren," S. 244: „Viele beträchtliche Vorurtheile begünstigen (ich bekenne es gern) die neue Meinung, die ich die Antiphlogistische Hypothese, und ihre Verteidiger Antiphlogistiker zu nennen mir die Freiheit nehme, nicht aus Spöttelei, sondern um Weitläufigkeit zu vermeiden."

101) In dem von Albrecht Höpfner herausgegebenen Magazin für die Naturkunde Helvetiens, ist in Bd. I, Zürich 1787, unter „Briefen an den Herausgeber" S. 240—244 in einem mit *** unterzeichneten „Auszuge aus einem Schreiben

aus Paris" die Stelle zu finden: „Sage lehnet sich wider die Lavoisiersche Sekte auf, die er Antiphlogistiker nennt." Die übrigen Ausführungen in diesem Briefe werfen interessante Streiflichter auf den damaligen Zustand der Vorlesungen über Chemie in Paris, und da dieser Brief nur von S. Hermbstädt (Bibliothek der neuesten physikalisch-chemischen, metallurgischen und pharmazeutischen Literatur, Berlin 1787, Bd. I, 1. Stück, S. 55) kurz angegeben ist, sei er hier in seinem ganzen Umfange mitgeteilt:

„— Die Scheidekunst lehren d'Arcet, Rahil und Foureroy (soll Fourcroy heißen!); beide müssen diese Wissenschaft in 25 Stunden abgehandelt haben. Denke dir die kurze Zeit und den französischen Geist, so wirst du gleich schließen können, wie viel Belehrung daraus zu erwarten.

Foureroy (Fourcroy!) liest ein Privatissimum, das in 60 Sitzungen, jede zu 1½ Stunden, geendigt wird. Er läßt sich, wie Bomare, 4 Louisdor für den Kurs bezahlen. Ordnung, Bestimmtheit im Ausdruck und Geläufigkeit bis zur Bewunderung herrscht im Vortrag dieses Mannes. Seine Jagd nach Neuem ist unbeschreiblich; er will auch gelesen haben, aber wie gründlich er gelesen hat, sieht man daraus, daß Priestleys, Blaks, Kirwans, Achards Entdeckungen in Frankreich sollen gemacht worden sein.

Lavoisier scheint sein Hauptführer zu sein. Das Principe Oxygie ist bei ihm das Grundprinzipium des Feuers, der Luft, des Wassers, der Salze u. s. w. Wasser besteht, nach ihm, aus Principe Oxygie und mephitischer Luft. Du wirst mich fragen, Bester! beweist er auch alle diese schönen Sachen? Ja freilich beweist er sie, wie man in Frankreich zu beweisen pflegt; das heißt, er schwatzt und beweiset nichts. Sein Oxygie-System ist ein feines Spinnengewebe, das mit Kunst und Sorgfalt fein gewoben, aber zum Gebrauch nichts ist. Sage lehnet sich wider die Lavoisiersche Sekte auf, die er Antiphlogistiker nennt. Nach ihm ist das Principe igné das einzige Element, und er lacht gewaltig über die Oxygenisten, und die lachen wieder über ihn, da er sich für das Phlogiston, das nach ihrem System nichts ist, erklärt und nicht unter die Fahne des Principe Oxygie schwören will; welches Principe Oxygie zwar nicht sogar nichts ist, wie das Phlogiston, aber nur ein solches nichts ist, dessen Dasein sich nicht erweisen läßt; wie Herrn Fourcroy selbst in seinen Vorlesungen mit Bescheidenheit zu gestehen beliebt."

102) D. Lorenz Crell, Chemische Annalen 1789, 1. Teil, Helmstädt und Leipzig, S. 519 unten: „Vermischte chemische Bemerkungen aus Briefen an den Herausgeber VI." Dieser Brief, ein interessantes Dokument für die Beurteilung der Persönlichkeit Lavoisiers, scheint der modernen chemisch-historischen Forschung völlig entgangen zu sein. Nur Kahlbaum-Hoffmann (a. a. O. S. 82) haben hiervon Kenntnis genommen. Die Stelle bei Volhard (siehe Anm. 238) ist mangels eines Stellennachweises und in der undeutlichen Form zur Verfolgung dieser Frage kaum anregend zu nennen. Von zeitgenössischen Autoren tat — soweit Verfasser festzustellen in der Lage war — nur J. Chr. Wiegleb (in seiner Geschichte des Wachstums und der Erfindungen in der Chemie in der neueren Zeit, Bd. II. Von 1751—1790, Berlin und Stettin 1791, S. 481), hiervon Erwähnung, der dazu bemerkt: „Können wir Deutsche dabei etwas anderes tun, als von ganzem Herzen darüber lachen? Vielleicht kann die Szene bald verändert werden," womit er recht und wieder unrecht hat.

103) à Paris 1789. Einen freien, mit Anmerkungen versehenen Auszug hieraus lieferte Linck (l. c.) 1794, Bd. V, S. 154—201, eine mit Anmerkungen

und Zusätzen versehene Uebersetzung gab S. F. Hermbstädt unter dem Titel: „Des Herrn Lavoisier, System der antiphlogistischen Chemie." Berlin und Stettin 1792. 2 Bände. Siehe Bd. I (S. 160—170) S. 161 u. 162. — Die auf das Stofferhaltungsgesetz bezügliche Stelle im Original vergl. Oeuvres Bd. I, S. 101.

104) Siehe Oeuvres T. I, S. 19 bezw. 26. Ueber die Ansichten Lavoisiers bezüglich Wärme etc., vergl. Weigel (l. c.) III, S. 292—390; Linck (l. c.) IV, „Bemerkungen über das Phlogiston etc." S. 312 u. ff. Siehe auch die historische Studie des Verfs. über „Alexander von Humboldt und seine Lichtreduktionsversuche in geschlossenen Gefäßen" in der Chem.-Ztg. (Cöthen) XXXIII (1909), S. 1353—1354.

105) Für Lavoisier ist Sauerstoff- oder Wasserstoffgas nicht etwa das, was wir heute darunter verstehen. Nach seinem eigenen Ausdrucke ist Sauerstoffgas = oxygine + calorique, Wasserstoffgas = hydrogène + calorique!

106) Weigel (l. c.) Bd. I, S. 61, in der „Zweiten Abhandlung. Von der Beschaffenheit des Wassers und den Versuchen, durch welche man die Möglichkeit, seiner Verwandlung in Erde, hat beweisen wollen" vom Jahre 1770.

107) Siehe De la Métherie, Extrait de: Méthode de nomenclature chimique proposée par MM. de Morveau, Lavoisier, Berthollet et de Fourcroy, On y a joint un nouveau système de caractères chimiques adaptés à cette nomenclature par M. Hassenfratz et Adet. Observ. s. l. Phys. T. 31 (1787) S. 210—219; 270—285, ferner die deutsche Uebertragung von K. v. Meidinger. Wien 1793.

108) In den nach seinem Tode erschienenen Mémoires de Chimie, Tome second. Cinquième Mémoire (vergl. die Anm. 235), S. 78—87, siehe S. 86—87.

109) Dumas-Rammelsberg (siehe Literaturanm. 68) S. 158. Dumas bemerkt hier noch: „Dieser neue Schlag verursachte ihm viel Kummer."

110) Kahlbaum-Hoffmann (l. c.) S. 153.

111) Kopp (siehe Lit.-Anm. 28) S. 205—206.

---

112) 1725 zu Châlons-sur-Marne geboren, widmete er sich in Paris pharmazeutischen Studien. Bei seinen hervorragenden Leistungen auf diesem Gebiete wurde ihm während des Siebenjährigen Krieges die Inspektion der Feldapotheken des französischen Heeres überwiesen. Er war Mitglied der Akademie. Gegen Ende seines Lebens beschäftigte er sich mehr mit chemischen Studien. Er starb im Jahre 1798 zu Paris. Seine Arbeiten wurden von Parmentier und Malatret (unter dem Titel: „Opuscules chimiques" in 2 Bänden 8°) zu Paris 1798 gesammelt herausgegeben. Vergl. Biographie universelle ancienne et moderne. Tome troisième, Paris 1843, S. 337 die von C. G. (Cadet Gassicourt) gegebene biographische Skizze, ferner Nouvelle Biographie universelle, Publiée par MM. Firmin Didot frères, sous la direction de M. le Dr. Hoefer, Tome Quatrième, Paris 1853, Spalte 865—866 den Artikel von Hoefer, und La Grande Encyclopédie, Tome Cinquième, Paris, S. 940. Eine „Notice Historique sur Bayen; Lue à la séance publique de l'Institut national, le 15 Germinal, an 6, Par le cit. Lassus, secrét. de la classe des sciènces physiques" ist in den Annales De Chimie, Tome 26, à Paris, An VI^e (1798), S. 278—288; eine „Notice biographique de Pierre Bayen" von P. A. Cap ist in der Gaz. med. de Par. 1865, 3 s., XX, p. 1—13; ein „Éloge de Pierre Bayen" von Parmentier ist in dem Rec. période. Soc. de méd. de Par. 1798, IV, S. 221—246, zu finden.

113) Rozier, Observations sur la Physique, sur l'Histoire naturelle et sur

les Arts, avec des Planches en taille douce. à Paris, 12. MDCCLXXI u. MDCCLXXII, fortgesetzt unter dem Titel: Journal de Physique, Tableau du travail annuel de toutes les Académies de l'Europe; Ou Observations sur la Physique, sur l'Histoire naturelle et sur les Arts, et Metiers avec des planches en taille douce. à Paris. 4°. 1773 Bd. I, II, 1774 Bd. III, IV, 1775 Bd. V, VI, 1776 Bd. IX (wo zuerst der Titel: Journal de physique etc. gewählt ist) X, 1777 Bd. XI, XII, 1778 Suppl.-Bd., 1778 Bd. VIII (wo Mongez als Mitarbeiter erwähnt ist) u. s. w. bis 1784 Bd. XXVI, XXVII, wo de la Metherie als Mitarbeiter zuerst genannt wird. 1794 hört das Erscheinen auf. 1798 von de la Metherie wieder begründet mit dem 1. Heft für 1798: Analyse des travaux sur les sciences naturelles pendent les années 1795, 1796 und 1797 contenant les principales découvertes sur l'astronomie, la physique, la chymie, les arts et les differentes branches de l'histoire naturelle, par J. Cl. de la Metherie.

114) Rozier, Observations T. III, S. 129—145. Vergl. auch Crells Chemische Annalen 1784, Bd. II, S. 257—269 und 350—360.

115) A. a. O. Avril S. 280—295.

116) Aus 1 once 7 grains Quecksilberkalk erhielt er 7 gros 8 grains metallisches Quecksilber und 40 onces Wasser entsprechendes Gas. Er hatte also einen Verlust von 70 grains (nicht 58, wie Jörgensen — siehe in Lit.-Anm. 56, S. 143 — angibt), die ungefähr das Gewicht der aufgefangenen 40 Oncemaß der elastischen Flüssigkeit ausmachen sollten. Diese könne nach seiner Meinung also 1—2mal mehr als gewöhnliche Luft wiegen.

117) Rozier, Journ. de Physique Bd. V, 1775, Fevr., S. 155.

118) Eine von Johann Friedrich Meyer in seinen „Chymischen Versuchen zur näheren Erkenntnis des ungelöschten Kalks" (Hannover und Leipzig 1764, 2. Aufl., Hannover 1770) entwickelte Lehre, wonach Kalkstein beim Brennen aus dem Feuer ein Causticum oder Acidum pingue aufnehme, das diesem kaustische Eigenschaften verleihe und bei der Uebertragung auf milde Alkalien diese ebenso kaustisch mache. Dieses Prinzip vereinige sich auch bei der Kalzination der Metalle an der Luft mit diesen und vermehre dabei ihr Gewicht. Mit kaustischen Alkalien gefälltes Quecksilber nehme auch an Gewicht zu, weil das Acidum pingue von den Alkalien auf das Quecksilber übergehe.

119) Jörgensen (Lit.-Anm. 56) S. 146. Man muß es mit Jörgensen auffallend finden, daß Priestley (Vorwort zu Exp. and Obs. 2, IX—X) gerade in Bezug auf die Entdeckung der dephlogistisierten Luft die Versicherung abgibt, er sei sich nicht bewußt, daß sein Versuch hierüber durch irgend eine Anregung von anderer Seite veranlaßt sei. — Jörgensen weist auch (l. c. S. 140) darauf hin, daß Bayens dritte Abhandlung, worin auf die beiden ersten verwiesen wird, in demselben Bande der Rozierschen Observations (V, 147) gedruckt ist, wo (S. 429) Lavoisiers Mitteilung über die Zerlegung des roten Quecksilberkalkes (siehe Lit.-Anm. 49—50) sich findet, und daß Priestley (in seinen Exp. a. Obs.) bei seinen Darlegungen über die Entdeckungen des Sauerstoffes gerade diese Arbeit Lavoisiers kritisch verfolgt.

120) Kopp (siehe Lit.-Anm. 28) S. 143 Fußnote.

121) Journal de physique, de chimie, d'Histoire naturelle et des arts. Par J. C. Delamétherie, Jouillet 1809, Tome LXIX, S. 63.

122) Vergl. die Stelle in der Grande Encyclopédie (siehe Lit.-Anm. 112): „Bayen a donc eu l'oxygene entre les mains; malheureusement il n'alla pas plus

loin et on peut dire que ses travaux, malgré leur impatance, n'enlevèrent rien à la gloire de Lavoisier," ferner Nouvelle Biographie (siehe Lit.-Anm. 112): „... dècouverte importante qui conduisit à celle de l'oxygène, et prépara les voies à la chimie moderne."

122a) Der schon zu seinen Lebzeiten berühmte russische Schriftsteller und der erst neuerdings von Menschutkin als hervorragender Physiko-Chemiker (siehe unten) erkannte M. W. Lomonossow sind ein und dieselbe Person. Wenn F. Hoefer in seiner Histoire de la Chimie (Tome deuxieme, à Paris 1843, S. 375) angibt: „Nous citerons au nombre des chimistes russes: Mich. Lomonosow, qu'il ne faut pas confondre avec le poëte de ce nom," so charakterisiert dies wiederum seine oberflächliche Art (vgl. Anm. 23).

123) M. W. Lomonossow als Physikochemiker, Beitrag zur Geschichte der Chemie in Rußland. St. Petersburg 1904. 300 Seiten, VII Taf. u. 15 Abb.

124) Ostwalds Annalen der Naturphilosophie. Leipzig 1905, Bd. IV, S. 205—225, mit Bildnis Lomonossows. Auf Veranlassung des Verfs. und in Gemeinschaft mit demselben wird von B. N. Menschutkin eine Auswahl der wichtigsten physiko-chemischen Abhandlungen Lomonossows in deutscher Uebertragung in den Ostwaldschen Klassikern herausgegeben werden.

125) Das Lebensbild Lomonossows ist ein sehr wechselvolles. Etwa 1711 im Dorfe Denissowka an der nördlichen Düna, 70 km von Archangelsk geboren, ging er, ein einfacher Bauer, 1730 heimlich nach Moskau, um die Schule besuchen zu können. 1733 finden wir ihn in Kiew, wo er in der Geistlichen Akademie Philosophie, Physik und Mathematik studieren wollte, er kehrte jedoch, enttäuscht durch das ausschließliche Lehren der Aristotelischen Philosophie, nach Kiew sehr bald zurück. Als bester Schüler der dortigen Spasski-Schulen wurde er 1735 nach Petersburg in die Akademie der Wissenschaften geschickt, um da Vorlesungen zu hören. Hier zeigte er ein solches Verständnis für die Naturwissenschaften, daß er zusammen mit zwei anderen Studenten zur weiteren Ausbildung, besonders in Chemie und Metallurgie, auf Kosten der Akademie nach dem Auslande geschickt wurde. Christian Wolff, Ehrenmitglied der russischen Akademie, nahm sich in Marburg dieser Studenten an und leitete ihre Ausbildung. Von Marburg aus ging Lomonossow 1739 nach Freiberg, 1740 nach Holland, um schließlich nach unstetem Herumwandern in den Niederlanden und Deutschland wieder Marburg aufzusuchen. Nachdem er hier geheiratet, kehrte er nach fünfjährigem Aufenthalte im Auslande, 1741 nach Petersburg zurück, wo er bei der Akademie zum Adjunkten ernannt wurde. Vom Jahre 1742 an las er an der Petersburger Universität über Chemie, physikalische Geographie und russische Sprache, und wurde dann 1745, auf Grund seiner Dissertation „De tincturis metallorum", an der Akademie zum Professor der Chemie erwählt. Auf sein Betreiben wurde 1748 das erste russische wissenschaftliche Laboratorium für Chemie erbaut. Er beschäftigte sich hier zunächst mit der Herstellung gefärbter Gläser. Im Vereine mit seinen Schülern gelang es ihm 1752, das erste Mosaikbild zu verfertigen, worauf ihm die Kaiserin Elisabeth zum Zeichen ihrer Anerkennung einen Landsitz in der Nähe von St. Petersburg zum Geschenke machte. Auf diesem Gute errichtete er 1753 eine noch heute existierende Glasfabrik. Vom Jahre 1752—1756 machte er eine große Reihe von physikalisch-chemischen Versuchen, um dann der chemischen Professur zu entsagen. Nach langer Krankheit starb er am 4. April 1765.

Abgesehen von seinen hervorragenden Leistungen auf dem Gebiete der schönen Literatur und Philologie sind seine physikalischen Arbeiten und Anschauungen von großer Bedeutung. Als Ausfluß seiner atomistischen Lehrmeinung ergab sich für ihn die Wärme als Folge einer unsichtbaren innerlichen Bewegung der Partikel eines Stoffes. Seine durchaus mechanische Lehre der Wärme ist zuerst 1745 in seinen „Meditationes de caloris et frigoris causa" entwickelt. Sie findet sich ferner in den „Novi commentarii Academiae Scientiarum imperialis Petropolitanae Tom I ad ann. 1747 et 1748, Petropoli 1750, S. 206, und in deutschem Auszuge in L. Crells Neuem chem. Archiv, Leipzig 1788, Bd. VII, S. 174 bis 178 („Gedanken über die Ursache der Wärme und Kälte"). Eine weitere Folgerung seiner atomistischen Theorie ist seine mechanische Theorie der Gase, die sich im großen und ganzen mit unseren heutigen Anschauungen deckt. Seine im „Tentamen theoriae de vi aeris elastica" (in den Abhandlungen der Akademie l. c. S. 230; siehe ferner Crell a. a. O. S. 178—181 „Versuch zu einer Theorie von der Elastizität der Luft") ausführlich dargelegten Anschauungen gerieten jedoch vollständig in Vergessenheit. Bekanntlich konnte die analoge kinetische Theorie eines Clausius erst 100 Jahre später (1856—57) Wurzel fassen. Auch die 1873 von van der Waals in Rechnung gezogene Atomgröße ist von Lomonossow in seinem „Supplementum ad tentamen theoriae de vi aeris elastica" schon 1750 als wesentlicher Faktor berücksichtigt worden.

Von anderen rein physikalischen Arbeiten Lomonossows sind seine Ansichten über die akustischen, optischen und elektrischen Erscheinungen von großem Interesse. Der Schall ist für ihn nichts anderes als eine Wellenbewegung der Luftatome. In seiner 1576 gehaltenen Rede „Ueber die Fortpflanzung des Lichtes" beweist er, daß sich Licht nur durch Wellenbewegung des Aethers fortpflanzt. Aether ist nach seiner Anschauung eine sehr subtile Materie, die Licht- und Wärmebewegungen aufzunehmen vermag. Als absoluter Gegner der Annahme von elektrischen Materien sah er als Ursache der Elektrizität eine sehr schnelle Rotationsbewegung der Aetherteilchen an.

Außer in dem Menschutkinschen Werke über Lomonossow als Physiker und Chemiker finden wir in diesem Sinne fast gar keine Angaben über diese interessante Persönlichkeit. Aus den Mitteilungen in den „Forschungen und Ergänzungen zu Christian Gottlieb Jöchers Allgemeinem Gelehrten-Lexikon, Delmenhorst 1810, Bd. III, Spalte 2099—2100" läßt sich nicht viel Gewinn ziehen. Abgesehen von den Mitteilungen in den erwähnten „Novi Commentarii etc." (eine deutsche Uebertragung hieraus ist von J. L. C. Mümler in „Physikalische und medizinische Abhandlungen der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Petersburg", Riga 1782, Bd. I geliefert worden) und den Auszügen bei Crell (l. c.) läßt sich über den Naturwissenschaftler Lomonossow nichts eruieren. Gmelin zitiert ihn kurz in seiner Geschichte der Chemie, Göttingen 1798, Bd. II, S. 449, 450 u. 697, und in neuester Zeit würdigt ihn Jörgensen in Anlehnung an die Menschutkinsche Abhandlung in einer Fußnote (siehe in Anm. 56, S. 133).

126) Vollständig in dem Menschutkinschen Werke wiedergegeben.

127) Menschutkin l. c. S. 219.

128) W. Klementieff in seiner Dissertation: De incremento ponderis, quod singula metalla aquirunt post praecipitationes, 1754. Siehe Menschutkin l. c. S. 220.

129) In einer „Dissertatio de actione menstruorum chymicorum in genere“ 1745, wo er sich mit den Lösungserscheinungen beschäftigt, argumentiert er in §§ 44—46: Bei dem Uebergange eines festen Stoffes in flüssigen Zustand geraten die Partikel in raschere Bewegung auch in dem Falle, wo sich ein Salz in Wasser löst. Da nun ein fester Stoff die Bewegung seiner Partikel nur auf Kosten eines Teiles von der Bewegung des flüssigen Stoffes verstärken kann, müssen beim Lösen des Salzes in Wasser die Salzpartikel ihre verstärkte Bewegung von den Wasserpartikeln aufnehmen, wodurch diese langsamere Bewegungen ausführen. Da nun Bewegung der Partikel Wärme bedeutet, so wird der Prozeß der Auflösung von einer Temperaturerniedrigung der Lösung begleitet sein. Aus dieser Anschauungsweise ergibt sich, daß Lomonossow sich der Umwandlungsfähigkeit von Wärme in Arbeit wohl bewußt gewesen sein mag. Außerdem erhellt seine klare Anschauung, daß Wärmeenergie nicht verloren gehen kann, sondern als solche irgendwo quantitativ wieder in Erscheinung tritt.

130) Menschutkin l. c. S. 223.

131) Landolt, Ueber die Erhaltung der Masse bei chemischen Umsetzungen. Halle a. S. 1909. Einen Ausdruck für das Gesetz der Erhaltung des Stoffes hat übrigens — wie Kahlbaum-Hoffmann nachweisen (a. a. O. S. 15) — schon 1717 Mariotte als erstem Grundsatz seiner „Maximes ou règles naturelles aux principes d'experience“, in dem 2. Teil seines „Essay de logique“ (Oeuvres de Mr. Mariotte à l'Academie Royale des Sciences. a Leide 1717, T. II, S. 656), mit den Worten Ausdruck gegeben: „La nature ne fait rien de rien et la matière ne se perd point.“ Doch ist dieser Ausspruch kaum den Fassungen Lomonossows oder Lavoisiers ebenbürtig zu nennen.

132) Erste Grundzüge der Metallurgie geschrieben (in russischer Sprache) 1742, 1763 gedruckt; Manuskript der Vorlesungen über physikalische Chemie: „Tentamen Chymiae Physicae in usum studiosae juventutis adornatum. Dromus ad veram Chymiam Physicam 1752, von denen die ersten sechs und der Anfang des neunten Kapitels erhalten sind.

133) Menschutkin l. c. S. 219.

134) Aus seinen letzten Worten (die Menschutkin l. c. S. 204 seiner Abhandlung als Motto gesetzt) scheint hervorzugehen, daß er dies vorausgesehen haben mag: „Ich sehe gleichgültig dem Tode entgegen; ich bedaure nur, daß ich nicht alles vollenden konnte, was ich zum Nutzen des Vaterlandes, zur Entwicklung der Wissenschaften und zum Ruhm der Akademie unternommen habe; und jetzt am Ende meines Lebens muß ich sehen, daß alle meine nützlichen Absichten mit mir sterben werden.“

135) Ibid. S. 225. Es ist interessant, den Ansichten Lomonossows über die Aufgaben der Chemie und über ihre Beziehungen zu der Physik zu folgen. In den „Elementa Chymiae mathematicae“ (1741), seinem ersten chemischen Werke, wird die Chemie als die Wissenschaft von den Aenderungen in zusammengesetzten Körpern bezeichnet. Da nun solche Aenderungen in den Bewegungen der Partikel eines Körpers ihre Ursache hätten, so müsse man als Chemiker die Wissensgebiete der Mathematik und Mechanik zuerst beherrschen, um die Gesetze der Chemie aus den Gesetzen über die Bewegung der Partikel herleiten zu können. Die stete Zusammenarbeit von Physik und Chemie sei zum richtigen Verständnis der Naturerscheinungen unerläßlich. „die Chemie“ — sagt er in seiner Rede „Ueber die Nützlichkeit der Chemie“ (1751) — „kann mit Recht die rechte Hand der Physik, die

Mathematik deren Auge genannt werden" (Menschutkin l. c. S. 217). In seinen (Manuskript gebliebenen) Vorlesungen über physikalische Chemie (siehe Anm. 132) ist die aus den beiden Doktrinen Physik und Chemie notwendigerweise zu bildende Wissenschaft der physikalischen Chemie im § 1 folgendermaßen definiert: „Die physikalische Chemie ist eine Wissenschaft, die auf Grund der Sätze und Versuche der Physik die Ursache davon nachweist, was in den zusammengesetzten Körpern durch die chemischen Operationen geschieht. Sie kann chemische Philosophie genannt werden, ist aber gänzlich verschieden von der mystischen Philosophie, in der nicht nur keine Erklärungen gegeben werden, sondern die Operationen selbst in Geheimnis gehüllt sind". Menschutkin ibid.).

---

136) Robert Hoocke (1635—1702) wurde an der Universität Oxford mit Boyle bekannt, dem er bei dessen chemischen Untersuchungen hilfreich zur Seite stand. 1662 Mitglied der Royal Society, wurde er 5 Jahre später deren Sekretär.

137) Hoocke stellte eine ausführlichere Entwicklung und Darstellung dieser seiner Verbrennungstheorie zwar in Aussicht, doch hat er sein Vorhaben nicht zur Ausführung gebracht.

138) Als einzige authentische Quelle für biographische Angaben über John Mayow sind die „Athenae Oxonienses" zu betrachten, wie schon Yeats (Alex. Nic. Scherer, Allgemeines Journal der Chemie, Bd. I, 1798, 2. Heft, II, Literatur, Korrespondenz, Notizen, S. 212) betont hat: „Ich kann nichts Vollständiges über Mayows Lebensumstände finden, außer dem, was Woods Athenae Oxon. Bd. II, S. 637 enthalten." Die erste Ausgabe derselben erfolgte zu London 1691, die zweite ebenda im Jahre 1721—22. Wiewohl in der „Harveian Oration for 1899: Dr. John Mayow" von A. Crum Brown (The Edinburgh Medical Journal, edited by G. A. Gibson, New Series, Vol. VI, 1899, Edinburgh and London 1899, S. 116—129 bezw. 116) die betreffende Stelle über John Mayow aus diesen „Athenae Oxonienses" neuerdings (zum ersten Male) zum Abdrucke gelangt ist, soll dieselbe als Belegstelle zwecks Richtigstellung einiger nachfolgend verzeichneter Irrtümer in den Literaturangaben hier nochmals Platz finden:

Athenae Oxonienses. An Exakt History of All The Writers and Bishops Who have had their Education in the most Autient and Famous University of Oxford From The Fifteenth Year of King Henry the Seventh, A. D. 1500, to the Authors Death in November 1695 Representing The Birth, Fortune, Preferment, and Death of all those Authors and Prelates, the great Accidents of their Lives, and the Fate and Character of their Writings. To whisch are added, The Fasti, or Annals, of the said University.

By Anthony Wood, M. A. In Two Volumes. The second Edition, very Much Corrected and Enlarged; with the Addition of above 500 new Livies from the Authors Original Manuscript. London MDCCXXI, Volume the Second.

pag. 683, Nr. 512.

John Mayow, descended from a genteel Family of his Name living at Bree in Cornwall, was born in the Parish of St. Dunstan's in the West in Fleetstreet London, admitted Scholar of Wadham Coll. the 27th of September 1661 aged 16 Years, chose probationer fellow of All. Coll. soon after, upon the recommendations of Hen. Coventry Esqu. one of the Secretaries of State; where, tho' he had a Legist's place and took the degrees in the Civil Law, yet

he studied Physik and bekame noted for his Practice therein, especially in the Summer-time, in the City of Bath, but better known by these Books, which shew the pregnancy of his Parts.

De Respiratione, tractatus unus
De Rachitide, tract. un. } Oxon 1668, 69 etc. oct.

Of both which Tracts is a large Account given in the Philosophical Transactions, nu. 41, p. 833, An. 1668.

De sale nitro & spiritu acerbo
De Respiratione Foetus in utero & ovo
De motu musculari & spiritibus animalibus } Ox 1674 in a large oct.

Of these three last (which were printed again with the two first) is a large Account given in the Philosophical Transact. un 105, p. 101 etc. And all five were printed together at the Hague 1681 oct. Hepaid his last debt to Nature in an Apothecarys House, bearing the Sign of the Ancher in Yorkstreet near Covent Garden, within the Liberty of Westminster (having been married a little before not altogether to his content) in the mont of Sept. (1679) in sixteen hundred seventy and nine, and was buried in the Church of St. Paul in Covent Garden. One Joh. Mayow was Minister of Catistock in Dorsetshire, and published certain Sermons, in 1630 and after, but of what University he was, I know not yet; nor where Jo. Maio was hed, who was Author of the Pope's Parliament, wherein are throughly delivered, and brightly blazed out, the paltry trash and trumperies of him and his puling Prelates &c. whereunto is annezed the Life of Pope Joan. Lond. 1591 qu.

Fasti Oxonienses.

pag. 160. Ann. Dom. 1665 Batch. of Law. May 30 Joh. Mayow of All. s. Coll.

pag. 181. Ann. Dom. 1670 Doct. of Law. July 5. John Mayow of All. s. Coll.

He was now, and after, a process'd Physician.

Mayow lebte also von 1645—1679 und erreichte somit ein Alter von 34 Jahren. Vergleichen wir die diesbezüglichen Angaben einiger Autoren, die sich mit Mayow beschäftigt haben:

Th. Beddoes läßt ihn in einem Briefe [Letter from Dr. Beddoes respecting cit. Fourcroy's Account of the Discoveries of Mayow To Mr. Nicholson, vom 10. Mai 1799: A Journal of Natural Philosophie, Chemistry, And The Arts. By William Nicholson, Vol. III, June 1799, London, S. 108; vergl. auch Physisch-Medizinisches Journal nach D. Bradley und D. Willich für Deutschland bearbeitet und mit Originalbeiträgen vermehrt von D. Karl Gottlob Kühn, Leipzig 1800, S. 294, 5] 27 oder 28 Jahre alt werden: „Had Mr. F. (Fourcroy) known that Mayow died at 27 or 28 ..."

G. D. Yeats, der „Ueber Mayows Entdeckungen" in dem eben zitierten Physisch-Medizinischen Journal, S. 437—441 Betrachtungen angestellt, führt an einer Stelle (S. 440) u. a. aus: „Für einen Mann, welcher in seinem zweiunddreißigsten Jahre starb ..."

Nach Th. Gerding (Geschichte der Chemie, Leipzig 1867, S. 355) wäre Mayow im Jahre 1643 geboren.

P. J. Hartog gibt in seiner Biographie über Mayow (Dictionary of National Biography Edited by Sidney Lee, London 1894, Vol. XXXVII, S. 175—177) als

Geburtsjahr desselben 1640 an. William Ramsay (Die Gase der Atmosphäre und die Geschichte ihrer Entdeckung. 3. Aufl. Deutsch von Max Huth, Halle a. S. 1907, S. 9 u. 10) führt auf Grund von Mitteilungen P. Hartogs (siehe „Vorwort zur zweiten englischen Auflage" ibid. S. VI) das Geburtsjahr Mayows mit 1643 und dessen Lebensdauer mit 37 Jahren an, und ebenso ist (nach derselben Quelle: Hartog) bei F. G. Donnan (Ostw. Kl. d. ex. Wissensch. Nr. 125, Leipzig 1901, S. 47) 1643 als Geburtsjahr Mayows zu finden.

Man kann aus dieser Gegenüberstellung und aus dem Vergleiche der widerspruchsvollen Angaben in der folgenden Anmerkung erkennen, wie oft bedeutende Autoren über eine leicht festzustellende Tatsache, Begebenheit u. s. w. falsche Angaben machen, weil sie auf ihren Gegenstand bezügliches kritiklos von anderen Autoren übernehmen. Solche, wenn auch nicht immer wesentliche Irrtümer, schleichen sich dann jahrzehnte- und jahrhundertelang durch die Literatur hindurch, bis sie durch Quellenstudium aufgedeckt werden. Wie in anderen Disziplinen ist es auch bei geschichtlich chemischen Studien darum sehr von Wert, stets bis auf die Quellen zurückzugehen.

[Porträtabbildungen Mayows finden sich: In seinen Tractatus quinque, Titelporträt; danach nachgebildet in: J. A. Scherers Beweis u. s. w. Wien 1793 („Fischer fec. 793"), „Collection van Kaathoven" (siehe Index Catalogue of The Library of The Surgeon-General's Office, United Staates Army, Washington 1887, Vol. III, S. 739), ferner: Neues allgemeines Journal der Chemie, von C. F. Buchholz, L. von Crell, Hermbstädt, Klaproth, J. B. Richter, A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff, herausgegeben von Adolf Ferdinand Gehlen, Berlin 1804, III. Bd., 6. Heft; Disciples of Aesculapius, by Sir Benjamin Ward Richardson, London 1900, Vol. I, S. 193; Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften, Leipzig 1901, Nr. 125.]

139) Der vollständige Titel des Werkes lautet: Tractatus Quinque, Medico-Physici, Quorum primus agit De Sal-Nitro, Et Spiritu Nitro-Aereo. Secundus De Respiratione. Tertius De Respiratione Foetus In Utero, Et Ovo. Quartus De Motu Musculari, Et Spiritibus Animalibus. Ultimus De Rachitide. Studio Joh. Mayow LL. D. & Medici: Nec non Coll. Omn. Anim. in Univ. Oxon. Socii. Oxonii E Theatro Sheldoniano. An. Dom. M. DC. LXXIV.

Man ersieht daraus, daß dieses Werk 1674 zum ersten Male erschienen ist. Vorher, 1668—69, hatte Mayow zwei Abhandlungen: Tractatus duo seorsim editi: Quorum prior agit de Respiratione: alter de Rachitide. Oxonii 1669, herausgegeben, die dann zu Leiden 1671 nachgedruckt wurden. In den „Tractatus quinque" sind diese beiden Abhandlungen als „Tractatus secundus De Respiratione. Secunda editio auctior et emendatior" (S. 267—308), bezw. als: „Tractatus quintus De Rachitide. Cui Methodus medendi annectitur. Secunda editio" (Pars Secunda S. 107—152) einverleibt. Die Ausgabe dieser beiden Abhandlungen zu Leiden 1671 ist wohl lediglich unbefugter Nachdruck gewesen, nicht etwa eine zweite Auflage.

Aus der unsicheren Angabe Johann Jakob Mangetus' (Bibliotheca Scriptorum Medicorum, Veterum Et Recentiorum, Tomus Secundus: Pars Prima, Genevae MDCCXXXI, S. 287 über „Mayow (Johannes) Medicus Anglus": „Ex eô habetur: Tractatus quinque u. s. w., Oxonii 1669 in 8 Ibidem è Theatrô Scheldoniano 1674 in 8", haben viele ältere und neuere Autoren ihre falschen Angaben über das Erscheinungsjahr der Mayowschen „Tractatus quinque" hergeleitet, so u. a.:

Ch. Ehrenfr. Weigel (Einleitung zur allgemeinen Scheidekunst, erstes Stück, Leipzig 1788, S. 363, Fußnote 137): „Jo. Mayow, Tractatus u. s. w. Oxon 1669, 8, Mang. Script. Med. T. I, Pars II, S. 237 (ist auch falsch, vergl. oben) u. 1674. 8°."

H. Kopp, Geschichte der Chemie, 3. Teil, Braunschweig 1845, S. 134: „Von ihm (Mayow) erschienen 1668 Tractatus duo de respiratione prior, alter de rachitide, und 1669 Tractatus quinque u. s. w.", ferner ebenda S. 14: „in seinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo, 1669" und S. 191: „Tractatus duo de respiratione et de rachitide 1668 und besonders Tractatus quinque medico-physici 1669." Vergl. auch S. 230, 232, 309, ferner 4. Teil (1847), S. 148 u. 290 und ebenso 2. Teil (1844), S. 347. Auch in das neuere Werk Kopps (siehe Lit.-Anm. 28, S. 116) ist dieser Irrtum übergegangen.

S. M. Jörgensen (siehe Lit.-Anm. 56, S. 115): „aus seiner einzigen (sic!) Schrift Tractatus quinque physico-medici, welche er in seinem 24. Lebensjahre 1669 in Oxford erscheinen ließ . . ." (Die „Tractatus quinque" sind außerdem nicht das einzige Werk Mayows!)

H. Boruttau in seinem „Versuch einer kritischen Geschichte der Atmungstheorien (Archiv für Geschichte der Medizin, herausgegeben von Karl Sudhoff, Leipzig 1909, Bd. II, Heft 5, S. 326): „. . . John Mayow, welcher in seinen zuerst 1669 in Oxford erschienenen Tractatus quinque . . ."

Man sieht hieraus wieder, wie selbst bedeutende Forscher mangels eigenen Quellenstudiums Irrtümern verfallen können.

Die zweite Ausgabe dieser „Tractatus quinque" erfolgte 1681 unter dem Titel: Johannis Mayow Londinensis Doctoris et Medici, nec non Coll. omn. anim. in universitate oxoniensi Socii. Opera Omnia Medico-Physica, Tractatibus quinque comprehensa. Editio novissima, figuris aeneis adornata. Hagae-Comitum, apud Arnoldum Leers. Anno MDCLXXXI. In holländischer Sprache erschienen dieselben zu Amsterdam 1783. Deutsch wurden sie 1799 herausgegeben unter dem Titel: Johann Mayows chemisch-physiologische Schriften. Aus dem Lateinischen übersetzt von D. Johann Koellner, Pfarrer zu Tüngeda im Gothaischen. Nebst einer Vorrede von D. Alex. Nicol. Scherer F. S. D. R. Mit 6 Kupfern. Jena 1799, bei Johann Christian Gottfried Göpfert (456 Seiten, Register). Die von Alex. Nik. Scherer (Allg. Journ. d. Chemie 1798, Bd. I, 2. Heft, Intelligenzblatt Nr. 1, S. 5 „Anzeige Mayows Schriften betreffend") angezeigten Nachträge hierzu, in welchen er über den Gang, Zusammenhang und Wert der Mayowschen Ideen zusammenfassende Betrachtungen anstellen wollte, sind nicht geliefert worden. Die Uebersetzung geschah auf Grund der Oxforder Originalausgabe von 1674, „wobei nach Art des Amsterdamer Nachdruckes der Memoires der Pariser Akademie die Seiten des Originals an dem Rande bemerkt sind" (Vorerinnerung des Herausgebers XII). Als „Oeuvres chimiques et physiologiques par Jean Mayow" wurden sie 1840 zu Paris von H. C. Gaubert et Leop. Ledru in französischer Sprache herausgegeben. Eine Auswahl aus den Mayowschen Arbeiten ist von F. G. Donnan in Ostwalds Klass. der ex. Naturw. (Nr. 125 „Untersuchungen über den Salpeter und den salpetrigen Luftgeist, das Brennen und das Atmen. Von John Mayow", Leipzig 1901) besorgt worden. 1907 erschien eine englische Uebersetzung: „Medico-physical works. Being a translation of ‚tractatus quinque medico physici' by John Mayow", Alembic Club Reprints Nr. 17, XXIII u. 341 S. Edinburgh 1907, The Alembic Club.

140) Tractatus quinque l. c. S. 1—265, Cap. I, De Sal Nitro, S. 1—8.

141) Ibid. S. 9—21. De Parte Aerea, Igneaque Spiritus Nitri.

142) Ibid. S. 12. „. . . arbitrari fas sit, particulas aeris igneas, ad flammam quamcunque sustinendam necessarias, in sal nitro hospitari."

143) „Schwefelhaltig" ist hier gleichbedeutend mit „brennbar". Schwefel ist nach der damaligen Auffassung das, was den Stoffen Brennbarkeit oder Verkalkungsfähigkeit verleihen sollte, also ein Grundprinzip der Stoffe. Die „Terra pinguis, improprie sulphur dicta" Bechers und das „Phlogiston" Stahls decken sich mit diesem „Schwefel".

144) Mayow glaubt, daß der Salpeter durch Schwefel verbrannt wird. Auch die bald folgende Stelle (l. c. S. 16): „Unde sequitur nitrum in flamma ab ipso excitata, particulas tantum igno-aereas, neutiquam verò sulphureas, quibus prorsus destituitur, suppeditare" läßt nicht auf die richtigere Auffassung schließen.

145) A. a. O. S. 18. „Quocirca particulas istas igneas, nitro, aerique communes Particulas Nitro-aereas, sive Spiritum Nitro-aereum in futurum nuncupare liceat."

146) A. a. O. S. 21—31. „De Spiritus Nitro-aerei, Igneique Naturâ." Hier ist der Sauerstoff als Feuerluft bezeichnet. An einer anderen Stelle (S. 1) nennt er ihn „Spiritus vitalis, igneus" und auch (S. 322) „aer purus, vitalis". Zuweilen findet sich die Benennung: „Mercurius Nitro aereus," besonders im Kap. V, wo es z. B. (S. 47) heißt: „Inter Principia rerum naturalium principem locum obtinet Spiritus nitro-aereus, qui merito Mercurius nuncupetur," ferner (S. 50): „Spiritus, sive Mercurius Nitro-aereus" u. a. a. O.

147) A. a. O. S. 28. „Neque illud praetereundum est, quod Antimonium, radiis solaribus calcinatum, haud parum in pondere augetur; uti experientiâ compertum est: quippe vix concipi potest, unde augmentum illud Antimonii, nisi à particulis nitro-aereis, igneisque ei inter calcinandum infixis, procedat."

148) A. a. O. S. 44 (in dem Kap. IV, S. 31—46: De Liquorum Acidorum Ortu; item de Parte Terrestri Spiritus Nitri): „tamen inter salia acida quaecunque affinitas magna est, & similitudo; inque iis omnibus particulae nitro-aereae, igneaeque veluti in subjecto idoneo, hospitantur."

148a) A. a. O. S. 237.

149) A. a. O. Kap. V, S. 47—65: „De Spiritu Nitro-aereo, quatemis Fermentationes ad rerum ortum, sive interitum tendentes, ab eo oriuntur."

150) Ibid. S. 60—61.

151) A. a. O. S. 96—134: „Vim Aeris Elasticam à Spiritu Nitro-Aereo provenire. Item de modo quo Aer particulis Nitro-aereis de novo impraegnatur. Obiter de Elementis Ignis & Frigoris."

152) A. a. O. S. 98 ff. Die Versuchsanordnung ist in seinem Werke auf Taf. V, Fig. 1 dargestellt. Diese Abbildung ist, nebst zwei anderen hier bald zu erwähnenden, auch bei Jörgensen (s. Lit.-Anm. 56, S. 119 bezw. 116) zu finden.

153) Die Originalstelle (a. a. O. S. 101) lautet: „quidam calculis subductis, comperi, aerem per lucernae deflagrationem in spatium ex parte circiter tricesimâ minus, quàm anteà redactum esse." Es geht daraus deutlich hervor, daß Mayow eine Volumverminderung von bloß $^1/_{30}$ oder ca. 3 Volumprozenten beobachtet hat. Nach seiner Versuchsanordnung konnte er auch keine stärkere Kontraktion erzielen, wo die Kohlensäure dazu nicht völlig absorbiert wurde.

J. Koellner (siehe Lit.-Anm. 139: S. 99) übersetzt hier: „Ich habe nach

angestellter Berechnung gefunden, daß die Luft durch das Verbrennen der Kerze ungefähr in einen 30mal kleineren Raum als vorher gebracht wurde," was natürlich falsch ist.

F. G. Donnan (siehe Lit.-Anm. 139: S. 24) begeht einen noch gröberen Irrtum, wenn er übersetzt: „Auf diese Weise fand ich, daß die Luft durch das Brennen einer Kerze auf zwei Drittel (sic!) ihres Volumens gebracht wurde." Das ist wohl kaum eine Uebersetzung, die „möglichst getreu nach der lateinischen Ausgabe von 1681 gemacht worden" (l. c. S. 51) ist. Es wäre übrigens für den genannten Herausgeber kein Vorteil, daß er bei seiner Uebersetzung von den anderen, vor ihm erschienenen Uebertragungen „keine zu sehen bekommen" hat (ibid.). Er hätte z. B. bei Scherer (Beweis etc. S. 46) eine richtige Uebertragung der vorliegenden Stelle gefunden.

Vergl. hierzu noch Ramsay (Lit.-Anm. 78: S. 14): „Der Volumverlust beträgt ungefähr 3 Prozent der angewandten Luftmenge."

154) A. a. O. S. 107—108: „utique credendum est, Animalia, Ignemque particulas ejusdem generis ex aere exhaurire."

155) A. a. O. S. 127. Hier nennt er den Sauerstoff, seinen Spiritus nitro-aereus, ein „Elixir vitae summè necessarium."

156) Erst Priestley erkannte die Bedeutung der Vegetation für den konstanten Sauerstoffgehalt der Luft.

157) A. a. O. S. 135—161.

158) A. a. O. S. 138: „ita ut pars circiter quarta spatii, quod in vitro eo anteà ab aere occupatum est, nunc ab aquâ intùs assurgente teneatur." Mayow gibt vorher an, daß die beobachtete Kontraktion 3 Querfinger betrage: „Nempe aqua ista, quae mox ab halitibus praedictis ad digitos circiter tres infra metam primò designatam deprimebatur, jam ad digitos plus minus tres supra eandem ascendit", nachdem nämlich das Wasserniveau gleich am Anfang um etwa 3 Querfinger unter die markierte Stellung gesunken, dann bis zu dieser wieder zurückgelangt und schließlich, nach etwa 2 Stunden, über dieselbe um ebensoviel gestiegen sei.

Er versucht nun, ob eine erneute Einwirkung des Gases aus der Salpetersäure und dem Eisen eine weitere Kontraktion verursache. Das Wasserniveau wird hierbei von dem Stande der ersten Kontraktion um etwa 5 Querfinger heruntergedrückt und steigt dann nur um 2 Querfinger wieder, obwohl die zweite Reaktion weit heftiger als die erste war. Selbst bei der dritten Entwicklung jenes Gases in demselben Luftvolumen konnte die ursprünglich markierte Stellung (3 Querfinger über dem äußeren Wasserniveau) nicht zurückerreicht werden. Er versichert, daß er diesen Versuch mehrere Male sorgfältig, mit demselben Erfolge, wiederholt habe. Diese widerspruchsvolle Erscheinung sucht er mit Hilfe seiner mechanistischen Auffassung der Luftelastizität — natürlich irrig — zu erklären.

Scherer (siehe Lit.-Anm. 138: S. 70) macht in einer Anmerkung auf einen angeblichen Irrtum Mayows aufmerksam: „Was die Verminderung in dem Umfange dieses Luftgemisches betrifft, so wird sie im Original auf 3 Querfinger angegeben. Es erhellet aber aus dem weiteren Verlaufe, daß es 6 Querfinger heißen soll." Nach obigem stimmt dies aber nicht! Sie betrug tatsächlich nur 3 Querfinger, von der markierten Stelle aus gemessen.

159) A. a. O. S. 161—172: „Utrum Aer de novo generari possit."

160) Hales stellte dieses Gas 1727 dar (Vegetable staticks, 2. Ausgabe, London 1731, S. 221, 224) und Priestley benützte es erst 1772 (Exp. a. Observ. on diff. kinds of Air, London 1774, Bd. I, S. 112) zur Luftanalyse.

161) Willis nimmt, 3 Jahre nach dem Erscheinen der Mayowschen „Tractatus duo", in seiner 1671 zu Lugd. Bat. erschienenen Schrift: „Exercitatio phys. med. de sanguinis in calentia sive accensione" ein für jede Verbrennung erforderliches, die Wärme und Röte des Blutes bedingendes „pabulum nitrosum" in der Luft an.

162) Tracts, containing Suspicions about some hidden qualities of Air, Oxf. 1674, Works, Bd. III, S. 458—503, siehe dort S. 467.

Die hier in Betracht kommenden „Tracts" sind nicht, wie Donnan a. a. O. (S. 50) meint, 1672, sondern 1674 erschienen.

163) Siehe Works, Ed. 1744, Bd. V, S. 117, in der nach Boyles Tode 1692 herausgegebenen The general history of the air.

164) A. a. O. (Lit.-Anm. 139) S. 51. Wenn nun aber Donnan weiter schließt: Ist dies der Fall, so hat Boyle der chemischen Wissenschaft fast ein ganzes Jahrhundert theoretischer Entwicklung geraubt," so kann dem nicht beigestimmt werden. Wenn Ideen notwendig geworden sind, so dringen sie auch durch. Die Zeit muß eben reif dazu sein. Und dies war hier nicht der Fall.

165) A. a. O. (Lit.-Anm. 78) S. 10. Daß Boyle damals 52 Jahre alt war, trifft nicht zu. 1627 geboren war er zur Zeit, als Mayows „Tractatus duo" (1669) erschienen, 42, und 1674 (wo die „Tractatus quinque" gedruckt sind) 47 Jahre alt! Es ist hier vielleicht angebracht zur Charakteristik des famosen Werkes von Dr. Albert Stange (Die Zeitalter der Chemie in Wort und Bild. Mit vielen Porträts und Abbildungen nach Originalen, Leipzig 1908, 527 Seiten), das auch von anderer Seite eine entsprechende Beleuchtung erfahren hat, die hier in Frage kommende Stelle (S. 168) wörtlich wiederzugeben: „Wir kommen nunmehr zu einem treuen Mitarbeiter (sic!) Boyles, der zwar Arzt war, aber doch etwas Vorzügliches in der Chemie geleistet hat, John Mayow (geboren 1645). Seine Annahme, daß in der atmosphärischen Luft ein Körper, den er spiritus igno-aëreus oder nitro aëreus nannte, enthalten sei, der bei der Verkalkung von Metallen sich (sic!) vereinigt, auch im Salpeter vorhanden ist, sowie das Atmen unterhält und das venöse Blut zum arteriellen macht, mußte ihn durch Vertiefung und Erweiterung der Beobachtungen zu der richtigen Deutung der Verbrennungsvorgänge leiten. Leider bereitete der Tod 1679 dem erfolgreichen Leben dieses Gelehrten ein jähes Ende, und es wäre vielleicht, wenn dies traurige Ereignis nicht so früh eingetreten wäre, die Chemie in der Entwicklung schneller vorangeschritten."

166) Physikalisch-Medizinisches Journal (vergl. Anm. 138) S. 433—436 „Ueber Mayows Entdeckungen". Siehe S. 433 bezw. 436.

167) Ebenda S. 437—441. Siehe dort S. 440 u. 441.

168) Allgemeines Journal der Chemie, 1803, Bd. X, S. 571. „Kleiner Nachtrag zur Geschichte Mayows (Scherer).

169) J. A. Scherer (Beweis u. s. w. S. 129) macht ebenso darauf aufmerksam, daß diejenigen Schriftsteller Mayows Werk entweder nicht selbst oder wenigstens nicht aufmerksam genug gelesen hätten, die von Mayow angäben, dieser habe unter seinem salpeterluftigen Geiste (Spiritus Nitro-aereus) bloß einen Salpeter in der Luft oder wenigstens dessen Säure verstanden oder angenommen. Selbst der große Haller (in dessen Elementa Physiologiae Corporis Humani.

Auctore Alberto v. Haller. Lausanne, Tomus Tertius MDCCLXI, S. 334, § XIII; Bibliotheca Anatomica, Tiguri Tomus I, MDCCLXXIV, S. 560 § DIII) habe Unrecht, wenn er von Mayow erwähne, daß dieser einen in der Luft schwebenden Salpeter angenommen habe, der durch Einsaugen in die Lunge Blutwärme erzeuge (vergl. die Stelle in der zweitgenannten Literaturangabe: „Nitrum statuit per aërem obvolitans, quod in pulmonem resorbtum abeat in spiritus animales, inque ignem, & sanguini calorem impertiat. Aërem per respirationem elaterem suum amittere, quem ab eo suo nitro habeat"). Haller scheine tatsächlich Mayows Abhandlungen vom Jahre 1674 nicht selbst gelesen zu haben.

170) In Ergänzung zu der in Anm. 146 zitierten Stelle ist nachzutragen: „utpote qui substantia maxime subtilis, agilis, aethereaque, idemque non tantum in vegetabilibus, sed etiam in animalibus vitae, motusque primarium instrumentum est; uti infra ostendere conabor."

171) Elementa Chemiae, Leiden 1732, Bd. I, S. 500: „Latere in aere occultum vitae cibum ... Chemici asseruerunt; quid vero illud sit, quomodo agat, quid propie efficiat? in obscuro habetur. Felix, qui detegat!"

172) Ueber den Anteil Priestleys, Scheeles und Lavoisiers an der Entdeckung des Sauerstoffes vergl. die interessanten und ausführlichen Darlegungen Jörgensens (Lit.-Anm. 56).

173) In seiner Schrift „Ueber Luft und Feuer".

174) Chemical Observations And Experiments On Air And Fire. By Charles William Scheele. Translated From The German By J. R. Forster, London MDCCLXXX. Siehe S. XIII—XIV „Note of the Translateur": „John Mayow, in his Opera Omnia Medico-physica, Hagae 1681, 8 vo. has abready given some obscure hints about that part of our common atmospherical Air, which properly speaking is the most proper for respiration, or in which the flame of a candle will burn longer than in the same bulk of our mixed common Air. This constituent part of our common Air Dr. Priestley has called dephlogisticated Air, and Mr. Scheele empyreal Air; it is easily produced by heating red lead, moistened with spirit of nitre; and Dr. Priestley observes, that dephlogisticated Air is a compound of spirit nitre and earth (See Experiments and Observations on Air, vol. II, S. 54, 55, 62, 63, vol. III, S. 41). This above mentioned John Mayow pretends, that some salt-petre, or even aërial spirit of nitre flies about in the Air; which when breathed enters the lungs and yields in the human body the animal spirits and heat which it communicates to the mass of the blood. By respiration the Air loses that elasticity which it had obtained from that kind of nitre which he supposes in common Air. — This dephlogisticated Air, however, thougt very obscurely, seems to be hinted at in Mayows Dissertatione de Salnitro & Spiritu Nitri Aëreo; item in the Diss. de Respiratione, contained in the above Opera. The honour of the discovery of this kind of Air is so much the property of Dr. Priestley and Mr. Scheele, though neither knew of the other's Experiments, that there is not the least doubt about it: But is it less certain, that Mayow proved his theory in a manner so little convincing by Experiments, that he cannot have the least claim to any discovery? It is only curious, that a loose hint, thrown out at random in that age, should at such a distance of time in a new, more circumstantial and ample manner be confirmed in a series of Experiments by two Philosophers who certainly knew nothing of Mayow."

Ueber Johann Reinhold Forster (geb. 1729 zu Dirschau, gest. 1798 zu

Halle) vergl. u. a. die Allgemeine Enzyklopädie der Wissenschaften und Künste, herausgegeben von Ersch und Gruber; Erste Sektion, Leipzig 1847, 46. Teil, S. 376—382.

175) Edinburgi MDCC, LXXXII, 40 Seiten, S. 13 (vergl. ferner S. 30—31 u. 38): Aer Dephlogisticatus. Synonima: Spiritus nitro aëreus. Mayow, Tractatus V Medico-Physici, 12. Oxon 1674, S. 28.

De Calcinatione Metallorum S. 28. „c) Ponderis incrementum quod metalla calcinatione accipiunt, ab aëre absorpto oritur. Primus qui hocce ponderis incrementum aëris absorptioni attribuit, est Johannes Rey, Anno 1630, nostras vero Mayow, Anno 1674, distinctius aëri dephlogisticato, qui spiritus nitro aëreus ab illo dicitur, adscripsit. Tract. 28."

De Respiratione S. 30—31: „et quae in seculo praeterito de aëre dephlogisticato auguratus est iste ingeniosissimus, Mayow, experimentis pulcherimis comprobavit celeber. Priestley."

176) Physisch-Medizinisches Journal (siehe Lit.-Anm. 138: (1801) S. 573—588 „Ueber Mayows Entdeckungen") S. 573.

177) In seinen Beiträgen zur Geschichte der Luftarten (siehe Lit.-Anm. 32: S. 12—40).

178) Ebenda S. 12.

179) Weigels „Beiträge zur Gesch. d. Luftarten" sind nur im ersten Teile erschienen, wiewohl er in der Vorrede darin (letzter Abschnitt) verspricht: „Die Fortsetzung dieser Beiträge wird so bald erfolgen, als meine übrigen Geschäfte es verstatten mögen, und mit einem Register geschlossen werden." Trotz eifrigen Nachforschens konnte diese Fortsetzung, die gewiß sehr wertvoll geworden wäre, nicht ermittelt werden. Sie ist eben nie erschienen, obwohl Weigel, der erst 1831 starb, zur Abfassung Zeit und Muße gehabt hätte. Entgegen den Angaben einiger Werke (Das Gelehrte Deutschland oder Lexikon der jetzt lebenden deutschen Schriftsteller, angefangen von G. Chr. Hamberger, fortgesetzt von J. G. Meusel, 5. Ausgabe, Lemgo 1800, Bd. VIII, S. 394; Neuer Nekrolog der Deutschen, 9. Jahrgang, 1831, 2. Teil, Ilmenau 1833, Artikel 246, S. 704; Index Locupletissimus Librorum qui inde ab Anno MDCCL usque ad annum MDCCCXXXII in Germania et in terris confinibus prodierunt, bearbeitet und herausgegeben von Chr. G. Kayser, 6. Teil, Leipzig 1836, S. 179), daß von diesen Beiträgen 3 Teile, 1784 bezw. 1795, erschienen seien, sprechen außer der tatsächlichen Unauffindbarkeit andere authentischere Quellen (D. H. Biederstedts Nachrichten von den jetzt lebenden Schriftstellern in Neuvorpommern und Rügen, Stralsund 1822, S. 146—149 bezw. 157; Neue kritische Nachrichten für das Jahr 1795, herausgegeben von J. G. P. Möller, Greifswald 1795, Jahrgang 1796), daß nur der erste Teil gedruckt worden ist. Ob Weigel die Fortsetzungen überhaupt verfaßt hat, läßt sich mit Sicherheit verneinen.

180) Dies geht auch aus der Stelle unzweifelhaft hervor, wo Weigel Mayow zu würdigen versucht (S. 40): „... es also zu bewundern ist, daß verschiedene der neuerlichst unterschiedenen Luftarten erst so lange nachher näher erforscht sind." Diese Worte klingen fast wie eine wortgetreue Uebersetzung der betreffenden Stelle in Forsters Note.

Weigel findet übrigens Mayows Erklärungen, trotz der Verwechslung der Begriffe der „reinsten Luft" und des Feuers bei jenem, bei einiger Aenderung der Ausdrücke mit „einigen neueren Lehren" sehr wohl vereinbar.

181) Johann Baptist Andreas Scherer, geb. 1755 zu Prag, gest. 1844 in Wien. Näheres vergl. Biographisches Lexikon des Kaisertums Oesterreich von C. von Wurzbach, 29. Teil, Wien 1875, S. 207—210, ferner Biographisches Lexikon der hervorragendsten Aerzte aller Zeiten und Völker, herausgegeben von A. Hirsch, Wien-Leipzig 1887, Bd. V, S. 217—218.

182) In seiner „Eudiometria sive methodus aeris atmosphaerici puritatem examinandi. Viennae 1782" würdigt er Mayow als Entdecker des zur Analyse der Luft damals verwendeten salpetrigen Gases (NO). Aus der Stelle (S. 5): „Obtinuerat hic ... ex solutione ferri in aequali aquae quantitate dilutio spiritu nitri. fluidum aereum, tempestate persistens frigidissima; nomine spiritus nitri aerei hoc insignivit, cum nostro nitroso idem" ist sogleich zu ersehen, daß er Mayows Lehren damals noch nicht verstanden hat, denn Mayow hat die Luft aus Salpetersäure und Eisen ausdrücklich für eine Luftart erklärt, die frei von Nitroaereus-Partikeln sei (vergl. dessen Tractatus a. a. O. S. 169: „Quippe aura ista, inqûa animal, aut lucerna expirarunt, vi elasticâ aeque, ac aer inviolatus pollet; & tamen eadem particulis nitro-aereis, vitalibusque destituitur").

183) Geschichte der Luftgüteprüfungslehre für Aerzte und Naturfreunde, Wien 1785, Bd. I, S. 3, Anm. (c). An einer anderen Stelle (Bd. II, S. 147) spricht er schon vom Mayowschen Luftsalpetergeiste, der mit der brennstoffleeren Luft Aehnlichkeit habe.

184) A. Crum Brown (siehe Lit.-Anm. 138: S. 117): „As far as I know, Dr. Thomas Beddoes was the first distinctly to recognise Mayow's claim. It is interesting to note that not only did Dr. Beddoes discover this Cornishman who had been dead and forgotten for more than a hundred years, but that he had the good fortune to discover a living Cornishman, a chemist of greater eminence than Mayow, for Humpry Davy was the superintendent of Dr. Beddoes' Pneumatic Institution" (Ueber die letztere, nicht hierhergehörige, interessante Frage vergl. übrigens u. a.: „Denkwürdigkeiten aus dem Leben Sir Humpry Davys, herausgegeben von seinem Bruder John Davy, Deutsch bearbeitet von D. Carl Neubert, Leipzig 1840, Bd. I, S. 87 u. ff.).

185) Scherer a. a. O. (der in der Lit.-Anm. 138 unvollständig angeführte Titel seines Werkes lautet: Beweis, daß Johann Mayow vor hundert Jahren den Grund zur antiphlogistischen Chemie und Physiologie gelegt hat. Von Johann Andreas Scherer, Wien 1793) in seiner „Vorerinnerung" S. XVII.

186) Ramsay (siehe Lit.-Anm. 78: S. 11): „Nachdem durch Lavoisiers Theorien diese älteren Theorien gestürzt waren, erinnerte erst wieder Blumenbach in seinen Institutiones Physiological (soll wohl heißen: Physiologicae) an die Arbeiten Mayows."

187) J. B. Trommsdorf (siehe Lit.-Anm. 27: 3. Abteilung, S. 124—125). Wenn er den Namen Scherers auch nicht erwähnt, so geht dies aus den Stellen: „Mayow ist es vor allen, den man als Vorläufer des antiphlogistischen Systems ansah, nachdem ein Deutscher sein Andenken in der Wissenschaft erneuert hat" und „Man kann Mayow — so sagt sein gründlicher Lobredner — als den ersten Antiphlogistiker ansehen" unzweifelhaft hervor. — Uebrigens scheint Donnan auch dieser Ansicht zu sein, da er (a. a. O. S. 51) das Scherersche Werk in der chronologischen Aufzählung an erster Stelle anführt.

188) Jo. Frid. Blumenbachii Institutiones Physiologicae, Goettingae MDCCLXXXVII in seiner „Sectio XI De respiratione ejusque usu primario" S. 114,

§ 145, Anmerkung. Vergl. die mit Zusätzen von Joseph Eyerel vermehrte deutsche Ausgabe, Wien 1789, S. 90.

189) Chemical Experiments And Opinions Extracted From A Work Published In The Last Century, Oxford MDCCXC; S. I—XII ist der Brief an Edmund Goodwyn, datiert Oxford 12. Febr. 1790, S. 1—63 ist die „Analysis of Mayow's Chemical Opinions" zu finden. — Bei Donnan (a. a. O. S. 51) ist das Erscheinungsjahr dieses Werkes irrig (1793) angegeben. — Ein Auszug erschien bald in den Observations sur la physique (vergl. Lit.-Anm. 113: Janvier 1790, Tome XXXVI, S. 154—156) von Delamétherie unter dem Titel: „Extrait D'Un Ouvrage De Mayow, Sur Les Airs" (vergl. Hermbstädts Bibliothek u. s. w., Berlin 1795, Bd. IV, S. 292—293).

190) A. a. O. S. XXXVI: „How far what is said of Mayow, in the English translation of Scheele's Essay on Air and Fire, has been effectual in directing the public curiosity towards his works, I can scarce tell, but I do not myself know any person who was led to seek them by that recommendation, if recommendation it may be called, that degrades om experimental investigation to obscure hints."

191) A Paris, L'Ann IV (1796) De La République, Artikel Chimie, S. 390 bis 409 bezw. 390, Anmerkung.

192) Ou Recueil De Mémoires Concernant La Chimie Et Les Arts Qui En Dépendent; Parles Citoyens Guyton, Monge, Berthollet, Fourcroy, Adet, Hassenfratz, Séguin, Vauquelin, C. A. Priem, Chaptal, et Van Mons. 30 Nivôse, An VII e Tome Vingt-Neuvième, A Paris, S. 42—90, unter dem Titel: „Considerations Sur les Expériences de Mayow, faites a la fin du 17e siècle, extraites du Dictionnaire encyclopédique, tom III, art. Chimie; Par le cit Fourcroy." Vergl. das Physisch-Medizinische Journal (siehe Lit.-Anm. 138), 1800, S. 126.

193) Siehe Lit.-Anm. 138. Vergl. auch das Phys.-Med. Journ. S. 293—294.

194) Vergl. Anm. 164 und Textstelle S. 108.

195) Observations On The Claims Of The Moderns, To Some Discoveries In Chemisty And Physiology. London 1798. Vergl. Alex. Nic. Scherers Allgemeines Journal a. a. O. (siehe Lit.-Anm. 138) und das Physisch-Mediz. Journ, Lit.-Anm. 168 bezw. 138 (siehe dieselbe Lit.-Anm. und dazu gehörige Textausführungen auf S. 108/109). Yeats äußert sich (S. 243) zu der Ansicht Beddoes über Forster (siehe Anm. 190) folgendermaßen: „Should it be asked says Dr. Beddoes, if the author of this assertion had read Mayow, and should it be replied, yes; then let it again be asked it he understood him; will that question be also answered in the affirmative?"

196) 1764—1831. Lebte in New York und gab von 1797—1824 das Medical Repository heraus. Vergl. das Physisch-Mediz. Journ. a. a. O. S. 139.

197) Physisch-Mediz. Journ. a. a. O. (siehe Lit.-Anm. 176).

198) Allgemeines Journal der Chemie. Berlin 1802, Bd. IX, S. 9.

199) J. A. Scherer, Beweis u. s. w. a. a. O. S. VI der „Vorerinnerung".

200) Eine Zusammenstellung der Literatur über Mayow ist nirgends gegeben. Es seien darum in chronologischer Reihenfolge die hier noch nicht zitierten Literaturstellen aufgeführt, wobei der Vollständigkeit halber auch auf die „referierenden" Werke Rücksicht genommen ist. — Großes Vollständiges Universal-Lexikon Aller Wissenschaften und Künste, Welche bishero durch menschlichen Verstand und Witz erfunden und verbessert worden. Halle und Leipzig 1739, Bd. XIX, S. 2447, Artikel „Mayow". — Allgemeines Gelehrten-Lexikon.

Herausgegeben von Christ. Gottl. Jöcher. Leipzig 1751, Dritter Teil, S. 333, Artikel „Mayow". — Fortsetzung und Ergänzungen zu Ch. G. Jöchers allgemeinem Gelehrten-Lexiko. Angefangen von J. Chr. Adelung und vom Buchst. K fortgesetzt von H. Wilh. Rotermund. Bremen 1813, Bd. IV, Spalte 1113—1114. Derselbe Artikel. — Dictionnaire Historique De La Médecine Ancienne Et Moderne, Ou Mémoires Disposées En Ordre Alphabétique. Par N. F. J. Eloy, A Mons 1778, Tome Troisieme, p. 204—05, Mayow (Jean). — Skizze einer pragmatischen Literärgeschichte der Medicin. Von J. D. Metzger. Königsberg 1792, § 251, S. 311. — J. A. Scherer, Beweis, daß Mayow und Pechlin den Grund zu den neuen Theorien der lebenden Organismen gelegt haben. Wien 1802. — Nouvelle Biographie Générale Depuis Les Temps Les Plus Reculés Jusqu' A Nos Jours. Sous La Direction De M. Le Dr. Hoefer. Paris 1861, Tome Trente-Quatrieme, p. 555. — Histoire De La Chimie. Par Ferd. Hoefer. A Paris 1843, Tome Deuxième, p. 260—270. — Ferdinand Hoefer, La Chimie Enseignée Par La Biographie De Les Fondateurs. Paris 1865, p. 68—70. — The Chemical News And Journal Of Physical Science. Artikelserie von George F. Rodwell: „On the Supposed Nature of Air prior to the Discovery of Oxygen." Vol. XIV (1866), p. 295 und Vol. XV (1866), p. 53. — Geschichte der Chemie. Bearbeitet von Th. Gerding. Leipzig 1867, S. 355 und S. 357. — W. Knop, Der Kreislauf des Stoffes. Leipzig 1868, Bd. I, S. 84, Bd. II, S. 55. — Dictionnaire Encyclopedique Des Sciences Médicales. Directeur: A Dechambre. Paris 1872, Deuxième Serie, Tome Cinquième, S. 551—552. — Grand Dictionnaire Universel Du XIXe Siècle. Par Pierre Larousse. Paris 1873, Tome Dixième, p. 1385—86. — Kopp, Beiträge zur Geschichte der Chemie. Braunschweig 1875, Drittes Stück, S. 242—43. — La Grande Encyclopédie Inventaire Raisoné Des Sciences, Des Lettres Et Des Arts. Paris, Tome Vingt Troisièm, p. 466. — Discours Préliminaire Sur Le Développement Et Les Progrès Recents De La Chimie. Par M. E. Frémy. Paris 1881, Première Parte, p. 21—22. — Gaz. lek. Warszawa 1883, 2, p. 2, 28, 47, 84, 102, 146 (F. Nawrocki). — Biographisches Lexikon der hervorragendsten Aerzte aller Zeiten und Völker. Herausgegeben von August Hirsch. Wien-Leipzig 1886, Bd. IV, S. 185. Die Stelle hierin: „Er (Mayow) ist bereits Vorläufer der antiphlogistischen Chemie, deren Vertreter bekanntlich Lavoisier, Priestley, Cavendish u. a. später wurden" enthält im Nachsatze einen starken Irrtum. Priestley war bis an sein Lebensende Phlogistiker, Cavendish bekannte sich öffentlich ebensowenig als Anhänger des antiphl. Systems. — M. Berthelot, La Revolution Chimique, Paris 1890, S. 176. — Jagnaux, Histoire de la chimie. Paris 1891, T. I, p. 105—111, 395—397. — E. v. Meyer, Geschichte der Chemie. Leipzig 1905, S. 96. — F. P. Armitage, A History Of Chemistry. New York And Bombay 1906, p. 22—23, 25, 29, 30, 50. — Wilhelm Ostwald, Zeitschr. f. physikalische Chemie Leipzig 1908, Bd. LXIV, Heft 2, S. 255. „Bücherschau", der Mayow mit den Worten bewertet: „Bekanntlich handelt es sich hier um einen Vorgänger Lavoisiers, der auf induktivem Wege die Existenz eines Gases von den chemischen Eigenschaften des Sauerstoffs erschlossen hatte, das er den spiritus nitro-aethereus nannte. Offenbar ist diese Leistung, wissenschaftlich gesprochen, erheblich höher einzuschätzen, als die spätere Lavoisiers, der die experimentelle Kenntnis von der Existenz eines derartigen Gases durch Scheele und Priestley erhielt und nur den Strumpf der Phlogistontheorie umzuwenden brauchte, um ihn in den der Oxydationstheorie umzugestalten." Der hier erwähnte „Sp. nitro-aethereus" soll wohl

„Sp. Nitro-aereus" heißen. — Derselbe, Der Werdegang einer Wissenschaft. Leipzig 1908, S. 20.

201) J. A. Scherer („Beweis" a. a. O. „Vorerinnerung" S. XI und in der Koellnerschen Uebersetzung l. c. S. X und XI) weist diesen Gedanken aufs entschiedenste zurück. „Uebrigens hoffe ich, wird sich niemand beifallen lassen, der Selbsterfindungsehre des Herrn Lavoisier ... das geringste zu entziehen. Indem es wohl außer Zweifel ist, daß er durch eigenen Forschungsgeist, eigene Untersuchungen, und ohne allen Vergleich genauere Versuche und Beobachtungen auf die gleichen Erfolge geführt worden ist" u. a. a. O. „Mayows Schriften scheinen oft ganz die eines Lavoisier zu sein, und hin und wieder hat man selbst die Vermutung gewagt, Lavoisier müsse Mayows Schriften gekannt und aus ihnen vielleicht geschöpft haben. So scheinbar diese Konjunctur auch sein mag, so wenig ist sie haltbar." Die Begründung, die Scherer hierfür ins Treffen führt: „Hätte Lavoisier ihn gekannt, so hätte er ihn gewiß nicht verschwiegen, da er sich doch so sehr im ersten Bande seiner opusculus chimiques bemüht hatte, die Geschichte der Gasologie vollständig zu bearbeiten" ist jedoch durchaus nicht stichhaltig. — Vergl. auch Trommsdorff a. a. O. (Lit.-Anm. 27) S. 123, der sich Scherers Ansichten ganz anschließt.

202) Grimaux, Lavoisier. Paris 1888, p. 107. Vergl. Ramsay (siehe Lit.-Anm. 78: S. 59, Anmerkung) und Icilio Guareschi, Storia Della Chimica, III, Lavoisier Sua Vita E Sue Opere. Torino 1903, S. 355 oder Sonderheft S. 31.

203) Ramsay, ibid. und Guareschi, l. c.

204) In der Bibliothèque Du Chimiste, Publiée Par M. Longchamp. Paris 1834, Tome Septième, S. 113, ist z. B. angemerkt: „L'exemplaire que nous avons sous les yeux est designé à la Bibliothèque Royale sous la signe T. 3158. Le permis d'imprimer du vice-chancelier d'Oxford est du 17 juillet 1673; l'impression porte la date de 1674. Il y a une autre édition imprimée a la Hage en 1681". Es ist höchst wahrscheinlich — allerdings nicht bewiesen — daß dieses Werk in jener Bibliothek schon zu Lavoisiers Zeiten vorhanden gewesen ist.

205) Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Weingeist, dem Oel und anderen brennbaren Körpern. Weigel-Link a. a. O. Greifswald 1794, Bd. V, S. 47—64 bezw. S. 57. Histoire de l'Académie Royale des sciences. Avec les Mémoires de Mathematique et de Physique, Année MDCCLXXXIV à Paris MDCCLXXXVII, S. 60.

---

206) Gegen Ende des 16. Jahrhunderts zu Bugues im Departement der Dordogne geboren, hielt er sich bei seinem Bruder, dem Besitzer eines Eisenhammers, auf und widmete sich ganz physikalischen und chemischen Studien. Gegen Ende seines Lebens war er in einen Kriminalprozeß verwickelt und hatte zudem noch häusliches Mißgeschick. Sein Tod erfolgte im Jahre 1645.

207) Von umfassendem Wissen und lebhaftem Interesse für alle geistigen Bestrebungen, unterhielt er einen ausgedehnten Briefwechsel mit vielen bedeutenden Zeitgenossen. Bruns Brief lautet in der Uebersetzung: Herrn Rey. Als ich dieser Tage Zinn verkalken wollte, nahm ich 2 Pfund 6 Unzen feinsten englischen Metalls, gab es in einen auf offenem Herde stehenden Eisenkessel und schmolz es unter ständigem Rühren ohne jeden Zusatz bei starkem Feuer. Nach etwa 6 Stunden erhielt ich einen rein weißen Kalk, den ich wog, um den Verlust festzustellen. Zu meinem größten Erstaunen fand ich aber 2 Pfund 13 Unzen und kann mir

nun nicht denken, woher diese 7 Unzen Zunahme gekommen sind. Ich machte nun den gleichen Versuch mit 6 Pfund Blei, wobei ich nun 6 Unzen Verlust erhielt. Ich bat verschiedene Gelehrte, auch Doktor N., um ihre Ansicht, ohne jedoch die Erklärung dieser merkwürdigen Tatsache zu erfahren. Ihr Scharfsinn jedoch, der sich vorzüglich außerhalb des Alltäglichen bewährt hat, wird hier ein reiches Arbeitsfeld finden, und ich bitte Sie ganz ergebenst, sich mit dem Studium dieser Erscheinung zu beschäftigen. Sie würden mich sehr verpflichten, wenn Sie mir Aufklärung über dieses Wunder geben könnten.

208) „Essais sur la recherche de la cause par la quelle l'estain et le plomb augmentent de poids, quand on les calcine. Bazas 1630, 8°." Diese Schrift wurde 1821 von J. G. Children ins Englische übersetzt (The Quaterly Journal of Science, Literature, and the Arts. London 1821, Vol. XI, p. 72—83, 260—271; 1822, Vol. XII, p. 54—64, 294—299; 1822, Vol. XIII, p. 136—141, 278—286). Neuerdings wurde sie deutsch herausgegeben (Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 172, von E. Ichenhäuser und M. Speter). Wir folgen hier dieser deutschen Uebertragung.

209) Ibid. S. 3.

210) Die scholastischen vier Elemente: Erde, Wasser, Luft und Feuer.

211) Ibid. S. 6. 212) Ibid. S. 8. 213) Ibid. S. 12.

214) Nach der damals herrschenden Annahme, die bis auf Aristoteles zurückführt, waren die vier Elemente ineinander umwandelbar.

215) Ibid. S. 11. 216) Ibid. S. 28.

217) Hieronymus Cardani (1501—1576), Polyhistor, Arzt und Mathematiker, in seinem Buche De rerum subtilitate, 1553.

218) Julius Cäsar Scaliger (geb. 1484 zu Riva am Gardasee, gest. zu Agen in Frankreich), Polyhistor, Philosoph und Mediziner, schrieb gegen Cardani seine Exercitationes exotericas adversus Cardanum de subtilitate.

219) Andreas Caesalpinus (geb. 1519 zu Arezzo in Toskana, gest. 1603 zu Rom) war Professor der Medizin und Botanik in Pisa, später am Collegio della Sapienza in Rom Professor der Arzneikunde.

220) A. a. O. S. 40. 221) Ibid. S. 42.

222) Geschichte der Chemie. Braunschweig, Dritter Teil (1845), S. 133.

223) Institutiones Chemiae. Argentorati 1766, p. 275.

224) Recherches sur les Maladies Chimiques Nr. 93.

225) Dissertatio sistens historiam aëris factitii. Argentor. P. I, 1766.

226) Mineralogie docimatique.

227) Rozier, Observations sur la physique. Paris 1775, Tome V, P. I, p. 47—52. (Uebersetzt in den Beiträgen zu den chemischen Annalen von D. Lorenz Crell. Erster Band. Helmstädt und Leipzig, 1786. Drittes Stück, 1785, S. 123—127: „Auszüge aus Roziers Beobachtungen über die Physik, Naturhistorie und die Künste, XVIII, Bayens Brief an Hrn. Rozier"). Bayen läßt irrigerweise Rey die fragliche Gewichtszunahme einer Verbindung der Metalle selbst mit der Luft zuschreiben. Es geht aus den Reyschen Ausführungen deutlich hervor, daß er diese Gewichtsvermehrung als eine Folge des Herantretens der Luft an die Metallkalke auffaßt.

228) Essays ... Nouvelle Edition, Revue sur l'Exemplaire original à augmentée sur les Manuscripts de la Bibliotheque du Roi et des Minimes de Paris, Avec des Notes, a Paris 1777, angezeigt in Rozier, Observations, T. X, S. 239.

229) Beiträge zur Geschichte der Luftarten. Greifswald 1784, Teil I, S. 1—11.

230) J. Stockes (siehe Lit.-Anm. 175). — Encyclopédie Methodique. Chimie, Pharmacie Et Metallurgique, La Chimie, par le Citoyen Fourcroy. Artikel Chimie. S. 346—348 ist Jean Rey erörtert. — J. Hoefer, Histoire de la Chimie. Paris 1843, Tome II, p. 245—258. — Dumas, Die Philosophie der Chemie. Berlin 1839, S. 52 und 151. — H. Kopp, a. a. O. Siehe auch dort S. 145, 178, 819. — Kosmos, Entwurf einer physischen Weltbeschreibung. Von Alexander von Humboldt. Zweiter Band. Stuttgart und Tübingen 1847, S. 386; siehe auch die zugehörige Anm. daselbst S. 518, Nr. 90. — Grimaux, Lavoisier. Paris 1888, p. 106—107. — Berthelot, La Revolution Chimique. Paris 1890, p. 30—31. — Ramsay, Die Gase der Atmosphäre. Halle a. S. 1907, S. 16; Derselbe, Vergangenes und Künftiges aus der Chemie. Leipzig 1909, S. 39. — Siehe ferner: Gmelin, Chem. Ann. von L. v. Crell, 1795, Viertes Stück, S. 287. Nouvelle Biographie Générale. Paris 1863, Tome LXII, S. 70; Biographie Universelle. Paris-Leipzig, Tome XXXV, S. 501; Grand Dictionnaire. Paris 1875, Tome XIII, S. 1133; Grimaux, Lavoisier. Paris 1888, S. 106 u. s. w.; Jörgensen-Ortwed-Speter, Die Entdeckung des Sauerstoffs (Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge XIV, 1909, S. 144). — Eine Neuauflage der Essays ist von Maurice Petit, Paris 1907, veranstaltet worden, wo auch die Anmerkungen Gobets und eines R. Dezeimeris angeführt sind. — Neuerdings sind die Verdienste Reys von E. O. v. Lippmann gewürdigt worden. Chem.-Ztg. (Cöthen) XXXIV, S. 313—315.

231) Dumas, a. a. O. S. 53.

232) Johann Christian Wiegleb merkt in seiner Uebersetzung von Torbern Bergmanns Historiae Chimiae medium seu obscurum aevum, a medio seculi VII ad medium Seculi XVII (Geschichte des Wachstums und der Erfindungen in der Chemie in der ältesten und mittleren Zeit. Berlin und Stettin 1792, S. 234) zu der Stelle: „Johann Rey machte auch schon 1630 die Beobachtung bekannt, daß die Metalle bei der Kalzination schwerer werden, und behauptete, daß diese Zunahme des Gewichts von eingezogener Luft herrühre", als eingefleischter Phlogistiker an: „Diese Schrift (die Essays) enthielt den angeführten grundfalschen Gedanken zum ersten Male, auf welchen in der neueren Zeit Lavoisier sein neues chemisches System begründet hat."

233) Siehe Lit.-Anm. 208, S. 47—48 der „Anmerkungen" dort.

234) Siehe Weigel-Linck, a. a. O., Bd. IV, S. 294—95.

235) Cinquième Mémoire. Details historiques, sur la cause de l'augmentation de poids qu'acquièrent les substances métalliques, lorsqu'on les chauffe pendant leur exposition à l'air.

236) a. a. O. S. 84. 237) The Quaterly Journal Vol. XI, S. 74.

---

238) „Durch Nichts hat sich Lavoisier" — äußert sich hierzu Volhard — „so als Dilettant gekennzeichnet, als durch das Autodafé über Stahls fundamenta chymiae," eine Aeußerung, die wohl über das Ziel hinausschießt. (Siehe Lit.-Anm. 5, S. 46.) Beiläufig bemerkt, hat Lavoisier nicht über die „fundamenta Chymiae" Stahls, sondern über das „Phlogiston" desselben, zu dessen Verteidiger Stahl als „Advocatus diaboli" erschien, Autodafé gehalten (siehe Text oben S. 151).

Chemie der Gerbstoffe.

Von

Dr. **M. Nierenstein,**

Dozent für Biochemie an der Universität zu Bristol.

Die wirksamen Bestandteile der vegetabilischen Gerbstoffmaterialien sind die sogen. „Gerbstoffe", eine Reihe verschiedener organischer Verbindungen des Pflanzenreiches, die als gemeinsame Charaktere den zusammenziehenden Geschmack, die adstringierende Wirkung auf die Schleimhäute, die Färbung mit Eisensalzen, die Fällbarkeit mit Eiweiß, Alkaloiden und Kaliumbichromat haben.

Das adstringierende Verhalten der Gerbstoffe haben schon Dioskorides und auch Plinius gekannt, von denen Listen adstringierender Drogen vorliegen[1]), die noch in der modernen Medizin Anwendung finden. Bei der Anwendung von Tannin, Tanninpräparaten und anderen Gerbstoffauszügen spielt gerade diese adstringierende Eigenschaft eine Hauptrolle. Sie beruht darauf, daß die Gerbstoffe mit den leimgebenden Gewebsbestandteilen eine feste Verbindung — wahrscheinlich Leder — bilden, außerdem auch Eiweißstoffe, Leim und andere Albuminoide aus ihren Lösungen fällen. Von dem Zustandekommen solcher chemischer Verbindungen hängt wahrscheinlich die

[1]) Folgende ältere Werke schenken den Gerbstoffen Aufmerksamkeit:

Pedaeius Dioscorides, Anazarbaei opera quae extant omnia: Ex nova interpretatione Jani Antonii Saraceni, Lugdunaei, Medici. Francofuri 1598. — Cajus Plinius Secundus, Historiae naturalis Libri XXXVII, quos interpretatione et notis illustravit Joannes Harduinus ex Societate Jesu. Parisiis MDCCXII. — Caspari Bauhini, Viri clarissimi Πίναξ theatri botanici, sive index in Theophrasti, Dioscoridis, Plinii et botanicorum qui a Saeculo scripserunt opera plantarum criciter ex milium etc. Basileae MDLXXI. — Johannis Raii, Societatio Regiae Socii, Historia plantarum generalis. Londini MDCXCIII. — J. F. Cartheuser, Fundamenta materiae medicae etc. Francofuri ad Vllardum MDCCXLIX. — P. J. Bergius, Materia medica e regno vegetabili. Stockholmiae [1778]. — G. Wahlenberg, De Sedibus materiarum imediatarum in plantis tractatis. Upsala [1806—1807].

chemische Wirkung der Gerbstoffe in der Lederfabrikation und der Therapie ab. Die Gerbsäuren rufen die adstringierende Wirkung in typischer Form hervor, wenn sie in kleinen Mengen und in verdünnter Lösung appliziert werden. Im Uebermaße angewendet erzeugen sie dagegen an Schleimhäuten Entzündungen und Aetzung.

Von großer Bedeutung für die Chemie und Physiologie der Gerbstoffe ist die Eisenreaktion, von der schon Wahlenberg[1]) für die Identifizierung derselben spricht. Botanischerseits wurde und wird ihre Verwendung übertrieben, so daß Reinitzer[2]) vorschlug, die Benennung „Gerbstoffe" ganz in der chemischen Physiologie zu vermeiden und als solche nur jene Substanzen aufzufassen, welche tatsächlich zum Gerben benützt werden. Chemischerseits war es Geiger[3]), der zuerst auf die Bedeutung der Eisenreaktion hinwies; ihm schlossen sich Cavallius[4]) wie auch Reinsch[5]) an: diese Forscher nannten alles, was mit Eisenchlorid reagierte, Gerbstoffe! Schon Büchner[6]) sah die Schwächen dieser Annahme ein, doch wurden seine Einwände durch Nickel[7]), der die Gerbstoffe als Phenole ansah, für längere Zeit in Vergessenheit gebracht.

Der eigentliche Wert der Eisenreaktion liegt in ihrem Zusammenhang mit den anderen Eigenschaften der Gerbstoffe, worauf Stenhouse[8]) zuerst hingewiesen hat, und was dann von Procter für die Klassifikation der Gerbstoffe nach Stenhouse-Procter verwendet wurde. Unterwirft man nämlich die Gerbstoffe der Kalischmelze, so erhält man entweder Gallussäure oder Protokatechusäure und andere aromatische wie aliphatische Abbauprodukte. Nun haben Stenhouse wie auch Procter gefunden, daß diejenigen Gerbstoffe, die mit Eisenchlorid eine blauschwarze Färbung geben, bei der Kalischmelze Gallussäure liefern, dagegen diejenigen Gerbstoffe, die sich mit Eisenchlorid

---

[1]) Wahlenberg, De Sedibus materiarum imediatarum in plantis tractatis. Sect. III, S. 54—58, Upsala [1806]. Vergl. G. Kraus, Grundlinien zu einer Physiologie des Gerbstoffes, S. 69, Leipzig [1889].

[2]) Reinitzer, Ber. d. deutsch. bot. Gesellsch. **7**, 185 [1889].

[3]) Geiger, Berzelius' Jahrb. 1831, S. 219.

[4]) Cavallius, Ibid. 1842, S. 247.

[5]) Reinsch, Büchners Rep. 1841, S. 301.

[6]) Büchner, Ann. d. Chemie **53**, 175 u. 349 [1845].

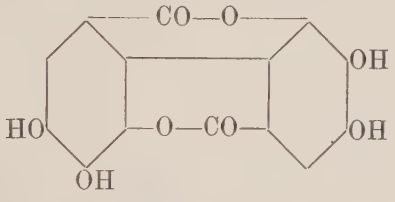
[7]) Nickel, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, S. 244; Derselbe, Bot. Zentralbl. **45**, 394 [1891]; Derselbe, Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, Berlin [1890].

[8]) Stenhouse, Ann. d. Chemie **45**, 1 [1842]; Derselbe, Philosoph. Mag. (4) **7**, 21 [1854]; Derselbe, Proc. Roy. Soc. **11**, 401 [1861].

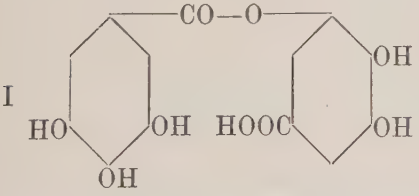
grünschwarz färben, Protokatechusäure enthalten. Hierdurch war die erste Möglichkeit einer Klassifikation der Gerbstoffe gegeben, und diese Beobachtung liegt fast allen Klassifikationen derselben zu Grunde.

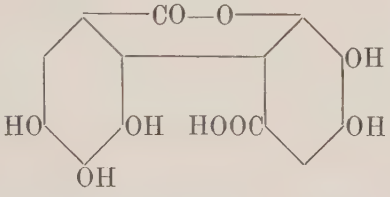
Eine weitere Eigenschaft der Gerbstoffe ist, daß eine Reihe von ihnen die sogen. „Blume", während die anderen das sogen. „Gerberrot" oder „Phlobaphene" liefern. Auch hier sind es die Pyrogallolgerbstoffe, denen die „Blume"bildung zukommt, während die Oxydationsprodukte der Pyrokatechalgerbstoffe die sogen. „Phlobaphene" sind.

Wie eingehende Untersuchungen ergeben haben, besteht die „Blume" in ihrem Hauptwesen aus Ellagsäure



und man kann sich den Vorgang der „Blume"bildung folgendermaßen denken[1]): Erstens, daß diese aus einem wasserlöslichen Glukosid der Ellagsäure durch Zuckerabspaltung entsteht, zweitens, daß diese aus der sogen. Ellagengerbsäure, die entweder ein Ellagsäureglukosid oder ein Kondensationsprodukt von Ellagsäure und zwei Molekülen Gallussäure im Sinne von Bjolibeschsky[2]) wie auch A. G. Perkin und Nierenstein[3]) ist, gebildet wird, oder drittens, daß die „Blume" aus Tannin I über Luteosäure II





durch Oxydation und Wasserabspaltung entsteht. Letztere Annahme ist am wahrscheinlichsten, da die obenerwähnten Produkte im Pflanzen-

[1]) Nierenstein, Collegium 1905, S. 21, 197.

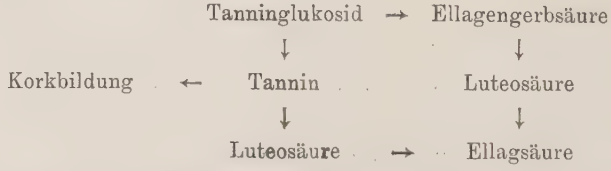
[2]) Bjolibeschsky, Pharm. Journ. **22**, 3 [1900].

[3]) A. G. Perkin u. Nierenstein, Trans. Chem. Soc. **87**, 1412 [1905]. — Nierenstein, Collegium 1906, S. 45. — Nierenstein u. Webster, Ibid. 1907, S. 116 u. 244.

reiche nebeneinander vorkommen; außerdem ist es Nierenstein[1]) gelungen, durch Oxydation das Tannin über die intermediäre Luteosäure in Ellagsäure überzuführen. Die Identität der „Blume" mit der Ellagsäure wurde von Nierenstein[2]) mit aller Sicherheit festgestellt, was aus den nachfolgenden Werten der Elementaranalyse und der Acetylwerte zu entnehmen ist. Die Acetylbestimmungen wurden nach der indirekten Liebermannschen[3]) Methode ausgeführt.

I:		Ellagsäure (Blume)	
	$C_{14}H_6O_8$ Ber.	C = 55,62	H = 1,98
Myrobalanen (Terminalia Chebula) . .	Gef.	„ = 56,13	„ = 2,27
Badamirrinde (T. Catappa)	„	„ = 55,73	„ = 2,12
Granatbaumrinde (Punica granatum) . .	„	„ = 56,02	„ = 1,96
Algarobilla (Caesalpinia brevifolia) . .	„	„ = 55,84	„ = 2,04
Taripods (C. digyna)	„	„ = 56,17	„ = 2,13
Dividivi (C. coriaria)	„	„ = 55,53	„ = 2,02
Valonea (Quercus aegilops)	„	„ = 55,94	„ = 1,99
Eichenrinde	„	„ = 56,12	„ = 2,14
Valonea-Sohlleder I	„	„ = 56,08	„ = 1,93
„ „ II	„	„ = 55,74	„ = 2,03
„ „ III	„	„ = 55,92	„ = 2,12

[1]) Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **41**, 3015 [1908]. Vor kurzem hat Nierenstein gezeigt, daß Ellagengerbsäure (vergl. Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chem. (Fresenius) **14**, 40 [1876]; Trimble u. Peacock, Amer. Chem. Journ. **15**, 344 [1893]; Bjolibeschsky, loc. cit.; A. G. Perkin, Trans. Chem. Soc. **69**, 1307 [1896]; A. G. Perkin u. Nierenstein, loc. cit. u. Procter, Leather Industries Laboratory Book, S. 136 [1908]) das Diglukosid der Luteosäure sei (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **43**, 1267 [1910]). Sieht man die Gerbstoffe als die Vehikel des Zuckers in der Oekonomie der Pflanze an (vergl. Czapeck, Biochemie der Pflanzen, **2**, 587 [1905]), so kann man sich nach Nierenstein die „Blume" resp. Ellagsäurebildung (Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **41**, 3015 [1908]) und Verwendung der Gerbstoffe im Verkorkungsprozeß (Drabble u. Nierenstein, Biochem. Journ. **2**, 96 [1907], Nierenstein u. Webster, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **41**, 80 [1908]) schematisch folgendermaßen denken:



Vergl. Nierenstein, Collegium **1905**, S. 21; Ibid. 1905, S. 197; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **42**, 353 [1909]; Ibid. **43**, 1267 [1910]; Chem.-Ztg. **33**, 87 [1909].

[2]) Nierenstein, Chem.-Ztg. **33**, 87 [1909].

[3]) A. G. Perkin u. Nierenstein, Trans. Chem. Soc. **87**, 1412 [1905].

II.

Tetraacetylellagsäure $C_{14}H_2O_8(C_2H_3O)_4$

	Ber.	$C_{14}H_6O_8$	= 64,25 %
Myrobalanen	Gef.	„	= 64,19 „
Badamirrinde	„	„	= 63,72 „
Granatbaumrinde	„	„	= 63,39 „
Algarobilla	„	„	= 64,02 „
Taripods	„	„	= 63,25 „
Dividivi	„	„	= 64,12 „
Valonea	„	„	= 63,82 „
Eichenrinde	„	„	= 63,03 „
Valonea-Sohlleder I	„	„	= 63,62 „
„ „ III	„	„	= 64,08 „

Als Phlobaphene bezeichneten Stählen und Hofstetter[1]) die roten und dunkelbraun gefärbten Produkte, die beim Abdampfen von wässerigen Gerbstofflösungen besonders nach Zusatz von etwas Säure entstehen und reichlich in Borken und Früchten vorkommen. Hesse[2]), Hlasiwetz[3]) und Grabowski[4]) zeigten, daß das natürliche Gerberrot mit den Phlobaphenen identisch ist. Zu ähnlichen Ansichten kam Böttinger[5]) bei der Untersuchung seines künstlichen Eichenrots. Diesem Autor zufolge läßt sich beim Rindenrot eine ungerade Zahl von H-Atomen durch Brom ersetzen. Die Bildung von Phlobaphenen äußert sich mitunter direkt in einer Rötung von Rindenstücken an der Luft, wie Tschirch[6]) bei Cinchonen beobachtet hat, was er auf die Anwesenheit von Oxydasen zurückführt. Dagegen konnte Nierenstein[7]) beim Einwirken von verschiedenen Oxydasen auf Quebrachogerbsäure kein Phlobaphen erhalten.

Die Phlobaphene werden gewöhnlich als Anhydride der Gerbstoffe angesehen. So bildet dieser Auffassung gemäß:

Eichenrindengerbsäure $C_{34}H_{30}O_{17} - H_2O =$ Eichenrindenphlobaphen $C_{34}H_{28}O_{16}$ (Etti)[8]).

---

[1]) Stählen u. Hofstetter, Ann. d. Chemie **51**, 63 [1844].

[2]) Hesse, Ibid. **109**, 343 [1860].

[3]) Hlasiwetz, Ibid. **143**, 305 [1867].

[4]) Grabowski, Ibid. **142**, 274 [1867].

[5]) Böttinger, Ibid. **202**, 269 [1880]; Derselbe, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17**, 1123 [1884].

[6]) Tschirch, Chem. Zentralbl. **1891**, I, 583.

[7]) Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **40**, 4575 [1907].

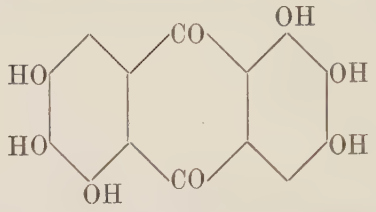
[8]) Etti, Monatsh. f. Chemie **4**, 517 [1885]; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **14**, 1826 [1881].

Malettogerbsäure $C_{19}H_{20}O_9$ unter Wasserabspaltung und Polymerisation Malettophlobaphen $C_{57}H_{50}O_{22}$ (Dekker)[1]).

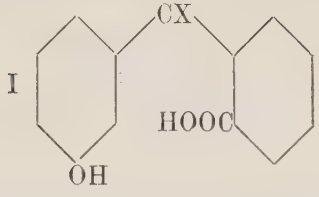
Mangrovengerbsäure $C_{24}H_{26}O_{12}$ unter Wasserabspaltung nach Polymerisation Mangrovenphlobaphen $C_{48}H_{46}O_{21}$ (Sack)[2]).

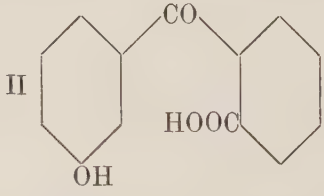
Kolatannin $C_{16}H_{20}O_8$ vier verschiedene Kolatanninanhydride (Knox und Prescot)[3]) u. s. w.

Dagegen hat schon Jaffé[4]) (1870) die Vermutung ausgesprochen, daß die Phlobaphene möglicherweise ähnlich der Rufigallussäure



gebaut, d. h. als Anthrazenderivate anzusehen wären. Eine ähnliche Ansicht vertrat auch Körner[5]), und Nierenstein[6]) gelang es, aus dem Phlobaphen der Quebrachogerbsäure Anthrazen bei der Zinkstaubdestillation zu erhalten. Dieses läßt sich aber einstweilen nicht verallgemeinern, da nach Dekker[7]) das Phlobaphen von Eucalyptus occidentalis Diphenyl liefert. Nierenstein und Webster[8]) haben vor kurzem den Mechanismus der Phlobaphenbildung der Mangrovengerbsäure folgendermaßen formuliert. Sie nehmen an, daß die Mangrovengerbsäure I über das α-Phlobaphen II zum β-Phlobaphen III durch Oxydation und Wasserabspaltung, ähnlich der Ellagsäurebildung, umgewandelt wird





[1]) Dekker, Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles **14**, 50 [1909].

[2]) Sack, Inspectie van den landbouw in West-Indie. Bulletin Nr. 5 [1906].

[3]) Knox u. Prescot, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 34 [1898].

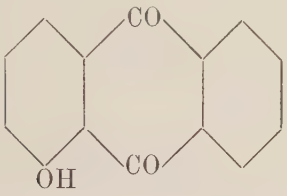
[4]) Jaffé, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **3**, 695 [1871].

[5]) Körner, Collegium **1904**, 214.

[6]) Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **40**, 4575 [1907]. — Nierenstein u. Webster, Ibid. **41**, 80 [1908].

[7]) Dekker, loc. cit.

[8]) Nierenstein u. Webster, Collegium **1909**, 337.

III 

Sie erhielten nämlich bei der Zinkstaubdestillation von II Diphenylmethan und von III Anthrazen; des weiteren sei hier auf das Original verwiesen. Wenn wir noch erwähnen, daß die Phlobaphene beim Kochen mit Aetzkali aromatische wie aliphatische Oxysäuren liefern, so haben wir alles Wissenswerte über dieselben mitgeteilt.

Für die Untersuchung der Gerbstoffe kommt auch das Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Betracht. Man verfährt am besten so, daß man den wässerigen Gerbstoffauszug mit verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure) am Rückflußkühler kocht und für einige Tage[1]) stehen läßt.

Die mit verdünnter Schwefelsäure gekochten Gerbstoffe liefern (häufig auch Glykose und):

I. Phlobaphene, welche beim Schmelzen mit Kali liefern Protokatechusäure und
- Phloroglucin; es sind dies Gambier-, Kino-, Katechu-, Quebracho-, Rhatania-, Fustik-, Roßkastanien-, Tormentilla- und andere Gerbstoffe.
- Fettsäuren; es sind dies Kaffeebohnen-, Chinarinden- und andere Gerbstoffe.

II. Phlobaphene, Gallussäure und Ellagsäure, aber keine Glykose
- Eichenrinden-, Eichenholz-, Kastanienholz- und Valonea-Gerbstoff.
- Es sind dies wahrscheinlich Gemische von Gerbstoffen der ersten und der übrigen Klassen.

III. Keine Phlobaphene, aber Gallussäure u. Ellagsäure
- Gallen-, Myrobalanen-, Sumach-, Dividivi-, Granatapfelrinden- und andere Gerbstoffe.
- Diese sind wahrscheinlich Gemische von zwei Gerbstoffen, welche liefern:

IV. Nur Gallussäure. Digallussäure oder reine Gallusgerbsäure.
V. Nur Ellagsäure. Reine Ellagengerbsäure, liefert Blume.

Gruppe I erzeugt keine Blume, aber mit Eisenalaun grünschwarze (zuweilen auch violettschwarze) Niederschläge, und liefert beim Erhitzen Pyrokatechin. Die Gruppen IV und V liefern mit

[1]) Nierenstein, Darstellung und Nachweis der Gerbstoffe in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II, S. 999 [1909].

Eisenalaun blauschwarze Fällungen und geben beim Erhitzen lediglich Pyrogallol und Kohlendioxyd.

Kalkwasser soll ein geeignetes Reagens sein und wird von Procter[1]) sehr empfohlen. Es liefert nämlich eine Reihe von gefärbten Niederschlägen, die ziemlich sauerstoffbeständig sind. Parker und Payne[2]) geben folgende Farbenbeschreibung verschiedener Kalkniederschläge an:

Mangrovengerbstoff	—	tiefrot,
Mimosagerbstoff	—	lavendelrot,
Kastaniengerbstoff	—	mahagoniebraun,
Myrobalanengerbstoff	—	braungelb,
Sumachgerbstoff	—	hellgelb.

Im Anschluß hierzu sei nebenstehende Tabelle beigefügt, die zeigt, wie mannigfaltig die für die Gerbstoffchemie in Betracht kommenden Farbenreaktionen sind. Diese Tabelle ist der Dissertation von Dr. B. Geschwender[3]) entnommen.

Diazobenzolchlorid, in $^1/_2$ %iger Lösung verwendet, soll nach Nierenstein[4]) nur die Pyrokatecholgerbstoffe fällen und die Pyrogallolgerbstoffe unverändert lassen. Diese Reaktion wurde auch von Nierenstein und Webster[5]) für die quantitative Bestimmung von Pyrokatecholgerbstoffen, die als Verunreinigung in Pyrogallolgerbstoffen auftreten, wie z. B. Pistacio in Sumach, mit gutem Erfolg verwendet.

Stiasny[6]) beschrieb das Verhalten von Formaldehyd und Salzsäure (vergl. die Tabellen S. 228 u. 229) den Gerbstoffen gegenüber, und auch hier scheinen die beiden Klassen sich verschieden zu verhalten. Diese Methode Stiasnys ist vielversprechend, da sie ein Mittel an die Hand gibt, in der Technik Verfälschungen nachzuweisen. Die Technik bedarf dringend solcher Analysenmethoden, und diese Untersuchungsart scheint sich einzubürgern.

---

[1]) Procter, Leather Industries Laboratory Book. 2 Edit. London [1908].

[2]) Parker u. Payne, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 650 [1904].

[3]) Geschwender, Beiträge zur Gerbstofffrage. Inaugural-Dissertation. Erlangen [1906].

[4]) Nierenstein, Collegium 1906, S. 230.

[5]) Nierenstein u. Webster, Ibid. 1907, S. 116 u. 244.

[6]) Stiasny, Der Gerber, 1905, S. 186. — Vergl. Jean u. Frabot, Collegium 1906, S. 435 u. 1907, S. 188. — Nierenstein, Collegium 1907, S. 52 u. Chem.-Ztg. 1906, Nr. 89. — Nierenstein u. Webster, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **41**, 80 [1908].

Tabelle der Reaktionen einiger Gerbstoffe.

Gibt mit:	Leim und Eiweiß	Eisenchlorid	Bleiacetat	Kalilauge	Ammoniak	Barytwasser	Kalkwasser	Kupfersulfat, sauer	Fehlingsche Lösung	Silbernitratammonium	Bromwasser	Uranylacetat	Rauch. Salpetersäure	Ammoniummolybdänat	Ferricyankali
Gallussäure	keine Fällung	blau	Fällung	—	—	gelbe Fällung	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α-Digallussäure	Fällung	blau	Fällung	—	—	hellblaue Fällung	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Tannin	Fällung	blaugrün	Fällung	—	—	dunkelgrüne Fällung	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sumach	Fällung	blaugrün	Fällung	—	—	hellgrüne Fällung	hellgrüne Fällung	—	—	—	—	—	—	—	—
Quebracho	Fällung	grün	Fällung	rot	rot	violette Fällung	violette Fällung	grün	schwache Reduktion	Reduktion	gelbe Fällung	rote Fällung	gelbrote Fällung	gelb bis rot	Wärme rotbraun, dann dunkelgrün
Maletto	Fällung	grün	Fällung	rot	rot	violette Fällung	violette Fällung	grün	schwache Reduktion	Reduktion	gelbe Fällung	rote Fällung	gelbrote Fällung	rötlich	braun, dann grün
Tee	Fällung	blaugrün	Fällung	rot	rot	braune Fällung	braune Fällung	—	—	—	—	—	—	—	Hitze grün
Maté	Fällung	grün	Fällung	rotgelb, dann grün	gelb, dann grün	gelbe Fällung	gelbe Fällung	gelbgrüner Niederschlag	—	erst gelbweiß, dann Reduktion	rote Fällung	braune Fällung	blutrot	blutrot	Hitze grün
Kaffee	Fällung	grün	Fällung	gelb, dann grün	gelb, dann grün	gelbe Fällung	gelbe Fällung	gelbgrüner Niederschlag	schwache Reduktion	erst gelbweiß, dann Reduktion	rote Fällung	braune Fällung	blutrot	blutrot	In der Hitze grün, dann blaugrün

Verhalten der Gerbstofflösung (50 cm³) gegen Formaldehyd (10 cm³) bei Gegenwart von Salzsäure (10 cm³) und 10 Minuten langem Kochen am Rückflußkühler.

Gerbmaterial	Menge der Fällung	Farbe der Fällung	Farbe des Filtrats	Reaktionen des Filtrats mit		
				Leimlösung	Eisenalaun	Titanlösung
Quebracho	vollständig	gelbbraun bis braunrot	fast farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	schwach gelb
Katechu	vollständig	blaßbraunrot	farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	sehr schwach gelb
Malet	vollständig	rötlichbraun	sehr schwach gefärbt	keine Reaktion	undeutlich	schwach gelbrot
Mangrove	vollständig	rot	fast farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion
Hemlock	vollständig	rötlichbraun	farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	sehr schwach gelb
Fichte	vollständig	rötlichgelbbraun	deutlich gelb	keine Reaktion	schwach violett	schwach gelb
Aleppokiefer	vollständig	orangerot	schwach gelblich	keine Reaktion	keine Reaktion	schwach gelb
Mimosa	vollständig	blaßziegelrot	farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion
Birke	vollständig	bräunlichrot	gelblich	keine Reaktion	zartgrün	gelbrot
Weide	vollständig	blaßrot	farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	sehr schwach gelblich
Palmetto	vollständig	rot	fast farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	sehr schwach gelblich
Cajotta	vollständig	rot	farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	–
Eichenrinde	fast vollständig	hellbraunrot	schwach gelbbraun	geringe Fällung	blau	rotorange
Canaigre	vollständig	ziegelrot	farblos	keine Reaktion	schwach violett	rötlichgelb
Kermek	vollständig	hellbordeauxrot	farblos	keine Reaktion	schwach violett	gelbrot
Sumach	fast vollständig	blaßrot	gelb	geringe Fällung	violett	gelbrot
Pistacia lentiscus	vollständig	hellziegelrot	fast farblos	keine Reaktion	violett	gelbrot
Gambier	vollständig	rötlichgelbbraun	fast farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	sehr schwach gelb
Divi	anscheinend vollständig	rot	stark gelbbraun	keine Reaktion	stark violett	stark rotorange
Eichenholz	heiß: klar; abgekühlt: geringe Fällung	rötlich	rot	starke Fällung	blau	gelbrot
Kastanien	heiß: klar; abgekühlt: geringe Fällung	dunkelgelbbraun	stark gelbbraun	starke Fällung	blauviolett	rotorange
Knoppern	heiß: sehr geringe Fällung; abgekühlt: geringe Fällung	braun, an der Luft rot	stark gelbrot	starke Fällung	blauviolett	rotorange
Valonea	heiß: klar; abgekühlt: geringe Fällung	weinrot	gelbrot	starke Fällung	blauviolett	rot
Myrobalanen	heiß: sehr geringe Fällung; abgekühlt: geringe Fällung	gelbbraun	stark gelbbraun	starke Fällung	violett	gelbrot
Teri	beträchtlich	rötlichfleischfarben	schwach gelb	Fällung	blauviolett	rotorange
Algarobilla	beträchtlich	bordeauxrot	stark gelbrot	starke Fällung	braunviolett	rotorange
Bablah	reichlich	hellziegelrot	gelbbraun	Fällung	violett	dunkelgelb
Gallen	heiß: geringe Fällung; abgekühlt: beträchtliche Fällung	rötlichgelbbraun	gelbrot	starke Fällung	blauviolett	rot

Verhalten der Gerbstofflösung (50 cm³) gegen Formaldehyd (10 cm³) bei Gegenwart von Salzsäure (10 cm³) und mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur.

Gerbmaterial	Menge der Fällung	Farbe der Fällung	Farbe des Filtrats	Reaktionen des Filtrats mit		
				Leimlösung	Eisenalaun	Titanlösung
Quebracho	vollständig	gelbbraun	farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion
Katechu	vollständig	gelbbraun	fast farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	sehr schwache Färbung
Malet	vollständig	gelb	fast farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	schwach gelblich
Mangrove	anscheinend vollständig	gelbbraun	fast farblos	deutliche Trübung	keine Reaktion	keine Reaktion
Hemlock	vollständig	rotbraun	fast farblos	keine Reaktion	sehr schwache Färbung	sehr schwache Färbung
Fichte ,	beträchtlich	hellgelbbraun	dunkelgelb	Fällung	schmutzviolett	rotgelb
Aleppokiefer	vollständig	orangerot	fast farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	sehr schwache Färbung
Mimosa	vollständig	bräunlichrosa	fast farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	sehr schwache Färbung
Birke	beträchtlich	gelbbraun	gelb	Fällung	blaugrün	rotorange
Weide	vollständig	hellfleischfarben	fast farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	schwach gelb
Palmetto	reichlich	bräunlichrot	dunkelgelb	schwache Fällung	sehr schwache Färbung	keine Reaktion
Cajotta	fast vollständig	hellbraun	fast farblos	schwache Trübung	keine Reaktion	schwach gelb
Eichenrinde	reichlich	rötlichgelbbraun	gelb	schwache Fällung	violett	rotgelb
Canaigre	vollständig	kanariengelb	farblos	keine Reaktion	sehr schwache Färbung	schwach gelb
Kermek	vollständig	hellgelbbraun	farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	sehr schwach gelblich
Sumach	reichlich	hellfleischfarben	schwach gelb	geringe Fällung	violett	gelbrot
Pistacia lentiscus	vollständig	fleischfarben	fast farblos	keine Reaktion	violett	gelbrot
Gambier	vollständig	gelbbraun	farblos	keine Reaktion	keine Reaktion	sehr schwach gelblich
Eichenholz	gering	braun	stark rotgelb	starke Fällung	violett	rotorange
Kastanien	gering	braun	stark gelbbraun	starke Fällung	violett	rotorange
Knoppern	gering	hellgelbbraun	stark gelbbraun	starke Fällung	violett	rotorange
Valonea	gering	gelbbraun	gelbbraun	starke Fällung	blauviolett	rotorange
Myrobalanen	gering	hellbraun	gelbrot	Fällung	violett	rot
Teri	reichlich	hellfleischfarben	schwach gelb	Fällung	violett	rotorange
Algarobilla	beträchtlich	braun	gelbbraun	Fällung	blauviolett	rotorange
Bablah	reichlich	hellgelbbraun	gelb	Fällung	violett	rotorange
Divi	gering	gelbbraun	gelbbraun	Fällung	violett	rotorange
Gallen	beträchtlich	gelbbraun	gelbbraun	starke Fällung	blau	rot

Eitner und Meerkatz[1]) und auch Philip[2]) verwenden Schwefelammonium zur Charakterisierung der Gerbstoffe; es geben nach dieser Methode:

I. Niederschläge:

Kastanienholz	— bräunlich, späterhin rot
Eichenholzgerbstoff	— gelblich, späterhin bordeauxrot
Eichenrinde	— gelblich, späterhin rehbraun
Valonea	— gelblichgrün, späterhin chamois
Knoppern	— gelblich, späterhin rotbraun
Myrobalanen	— grünlichgelb, unverändert
Dividivi	— hellgrünlichgelb, unverändert
Hemlock	— nach längerer Zeit gelbbraun
Malet	— gelbbraun
Mimosa	— rötlichweiß

II. Keinen Niederschlag:

Quebracho,
Mangrove,
Fichte,
Katechu,
Gabier

A. Brissemoret[3]) teilte an der Hand des Kilanischen Digitalisreagens die Gerbstoffe in drei Gruppen, und zwar in:

I. Gallussäuretannoide; diese liefern bei der trockenen Destillation Pyrogallol, bei der Hydrolyse Gallussäure und häufig Ellagsäure. Zu dieser Gruppe gehören:

	Fällung mit dem Reagens
Ellagsäure, Psidi-Granato- und Nicigerbsäure	grünlichgelb
Hammalitannin und Nuphargerbsäure . . .	rot
Kinogerbsäure	rosa
Geranigerbsäure	gelb

II. Kaffeetannoide; diese liefern bei der trockenen Destillation Brenzkatechin und bei der Hydrolyse Glukose und Kaffeesäure. Die Alkalischmelze gibt Protokatechusäure und Essigsäure.

	Fällung mit dem Reagens
Kaffeegerbsäure	scharlachrot
Chinagerbsäure	scharlachrot
Kakaogerbsäure	scharlachrot

[1]) Eitner u. Meerkatz, Inst. bot. Jahresber. **2**, 287 [1886].

[2]) Philip, Collegium 1909, S. 249.

[3]) A. Brissemoret, Bull. Soc. Chim. de France (4) **1**, 474 [1907] u. Bull. d. Sciences Pharmacol. **14**, 504 [1907]. Letzterer Artikel gibt eine Abänderung dieser Reaktion und sei hier auf das Original oder Chem. Zentralbl. **1907**, II, S. 1709 verwiesen.

Diese Scharlachfärbung soll auf der Anwesenheit des Vinylbrenzkatechinkerns beruhen.

III. Phloroglucintannoide liefern bei trockener Destillation Brenzkatechin, bei Hydrolyse Protokatechusäure, Phloroglucin und häufig Fettsäuren.

	Fällung mit dem Reagens
Quebrachogerbsäure	dunkelrot
Eichengerbsäure	dunkelrot
Filixgerbsäure	scharlachrot
Aesculigerbsäure	bordeauxrot
Kolagerbsäure, Guaranagerbsäure und Katechin	purpur

Er weist auch darauf hin, daß Oenotannin keine Fällung mit dem Digitalisreagens liefert, und schließt daraus, daß dieses kein Gerbstoff sein kann.

Zur Ausführung dieser Reaktion löst man einige Milligramme des Tannins in möglichst wenig Alkohol, vermischt die Lösung mit 3 ccm Eisessig, welcher pro 100 ccm 1 ccm einer 5%igen Ferrisulfatlösung enthält, und unterschichtet die Flüssigkeit vorsichtig mit 3 ccm konzentrierter ferrisulfathaltiger Schwefelsäure. Die betreffende Färbung entwickelt sich bisweilen an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten, am häufigsten jedoch im oberen Teil der Schwefelsäure.

Für botanische Zwecke kommen neben den Färbungen mit Eisensalzen [1]) auch eine Reihe anderer Reaktionen in Betracht. Nach Moll [2]) arbeitet man am besten so, daß man die Organstücke 8—10 Tage in konzentrierte Kupferacetatlösung einlegt und dann mit Eisenacetat behandelt. Von allgemeiner Anwendung ist die Saniosche [3]) Kaliumbichromatreaktion, die mit Gerbstoffen dunkelgefärbte Niederschläge gibt. Außerdem kommen noch Silbernitrat, Quecksilberchlorid [4]), Osmiumsäure [5]), Fehlingsche Lösung [6]) und eine Reihe seltener Erden in

[1]) Vergl. Nierenstein, Darstellung und Nachweis der Gerbstoffe in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden **2**, 999 [1909].

[2]) Moll, Maanblad voor Natuurwetensch. 1884; Derselbe, Rec. trav. chem. Pays-Bas **3**, 363 [1884]; Derselbe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 84 [1885].

[3]) Sanio, Bot. Ztg. 1863, S. 17. — Wagner, Ueber das Vorkommen und die Verteilung der Gerbstoffe in den Crassulaceen. Inaug.-Dissert. Göttingen [1887]. — Nickel, Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, S. 66 [1890]. — Drabble u. Nierenstein, Biochem. Journ. **2**, 96 [1907].

[4]) Döbereiner, Schweiggers Journ. **35**, 114 (1822); Derselbe, Journ. Chem. Phys. **61**, 378 [1831].

[5]) Dufour, Bull. Soc. Vaudoise **22**, 134 [1886]. — Stadler, Zeitschr. f. wissenschaftl. Mikrosk. **4**, 454 [1886]; Derselbe, Beiträge zur Kenntnis der Nektarien und Biologie der Blüten. Inaug.-Dissert. Zürich [1886].

[6]) Liol Froß, Bot. Zentralbl. **59**, 281 [1894].

Betracht[1]). Diese werden von den Gerbstoffen reduziert, was zwar bei der Fehlingschen Lösung nicht immer der Fall ist. Die Naßsche Jodreaktion und auch Neßlers Reagens[1]) soll sich in manchen Hinsichten gut bewährt haben. Von Interesse ist die Phenylhydrazinprobe nach Böttinger[2]); diese gibt mit Tannin eine grünblaue Färbung, läßt aber Gallussäure und Pyrogallol unverändert. Alkalikarbonat, Ammoniak, organische Basen, Methylenblau, Antipyrin und eine Reihe ähnlicher Verbindungen fällen Gerbstoffe.

Erwähnt sei auch die Einteilung der Gerbstoffe nach Wagner[3]). Dieser Klassifikation gemäß zerfallen diese in zwei Gruppen, und zwar in physiologische und pathologische Gerbstoffe. Unter physiologischen Gerbstoffen versteht Wagner die in der Pflanze natürlich vorkommenden Gerbsäuren, wie die der Eichenrinde, des Kastanienholzes u. s. w.; pathologische Gerbstoffe sind die Gerbsäuren der verschiedenen Gallen. Bekanntlich entstehen Gallen dadurch, daß die jungen Blattknospen, Blätter oder Früchte von Schlupfwespen (Cynipsgattungen) angebohrt werden. Mit der Entwicklung der gelegten Eier der Wespen findet ein vermehrter Saftzufluß nach der verletzten Stelle statt, wobei es zu reichlicher Gerbstoffbildung kommt. Die Galläpfel enthalten 60—66% Gerbsäure (nach Ishikawa[4]) ist der Gerbstoffgehalt von Rhus semilata sogar 77%). Councler[5]) fand in deutschen Eichengallen 18,16% leicht löslichen und 13,96% schwer löslichen Gerbstoff; Bassorahgallen von Smyrna hatten 15,01% leicht löslichen und 6,77% schwer löslichen Gerbstoff. F. Koch[6]) fand für die Gallen von Querc. pubesceus und sessilis im unreifen Zustande 3,07% Zucker, 2,41% Gerbstoff und 85% Wasser; für reife Gallen 15,7% Zucker, 4,15% Gerbstoff und 70% Wasser. Nach Wiesner[7]) enthalten die im Handel vorkommenden Gallen in der Trockensubstanz in Prozenten:

Aleppogallen (Querc. infectoria)	58,82%
Bassorahgallen (Qu. tinctoria?), innere Schichten .	30%
„ „ „ äußere „ .	20%

[1]) Moore, Journ. Royal microscop. Society **10**, 533 [1890] u. Journ. Linn. Soc. **27**, 527 [1891].

[2]) Böttinger, Ann. d. Chem. **256**, 341 [1890].

[3]) Wagner, Journ. f. prakt. Chem. **99**, 294 [1866].

[4]) Ishikawa, Chem. News **42**, 274 [1879] u. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 2443 [1880].

[5]) Councler, Zeitschr. f. Forst- u. Jagdwesen **16**, 1 [1884].

[6]) Koch, Arch. d. Pharmazie **233**, 48 [1895].

[7]) Wiesner, Rohstoffe, Bd. I (2. Aufl.).

Moreagallen (Qu. Cerris)	30 %
Istrianer Gallen (Qu. Ilex)	41 %
Deutsche Eichengallen	7—17 %
Knoppern	23—25 %
Pistaciagallen	60 %
Chinesische Gallen (Rhus semialata)	57,5 %

Dagegen fand Johnson[1]) in den Gallen von Weidenblättern nur Gallussäure[2]).

Diese Einteilung nach Wagner scheint keine Berechtigung zu finden, besonders da die „verschiedenen" Gerbsäuren keinesfalls verschieden sind. Jedoch sei darauf hingewiesen, daß nach Strauß und Geschwender[3]) der Sumachgerbstoff, eine physiologische Gerbsäure, von der Gallusgerbsäure verschieden sein soll.

Wir lassen nun hier des weiteren einige mehr ausgedehnte Klassifikationen der Gerbstoffe folgen.

Procters Klassifikation der Gerbstoffe.

I. Gruppe (Pyrokatecholgerbstoffe).

1. Bromwasser erzeugt einen Niederschlag.
2. Eisenalaun gibt eine grünschwarze Fällung.
3. Der Niederschlag löst sich (Klasse A), löst sich nicht (Klasse B) in Kupfersulfat und Ammoniak.

Klasse A. Gerbstoff von Acaciakatechu, Terminalia oliveri, Casssia auriculata, Lexopterygenium Lorentzii, Ceriops Candolleana, Acacia leucophloea, Soymida febrifuga, Quercus suber, Quercus ilex, Quercus coccifera, Quercus tinctoria,

[1]) Johnson, Arch. d. Pharmazie **213**, 103 [1878].

[2]) Ueber die Gallen sei noch folgendes mitgeteilt:

Je nachdem die Einsammlung der Galläpfel vor oder nach dem Ausschlüpfen des Insektes erfolgt, erhält man die undurchbohrten, geschlossenen, schwarzen oder grünen, oder die durchbohrten, braunen und gelben (weißen) Galläpfel.

Im Handel unterscheidet man zunächst türkische, asiatische und europäische Galläpfel.

Türkische Galläpfel sind schwer, kugelförmig, höckerig, stachlig, von der Größe einer Erbse bis zu 25 mm Durchmesser haltend.

Bei allen Sorten unterscheidet man schwarze Gallen, welche äußerlich graugrünlich oder schwärzlich gefärbt sind, und weiße Galläpfel von schmutzigweißer bis grünlichgelber Farbe.

Auf dem Querschnitte zeigen die Gallen mehr oder weniger dichtes Zellgewebe, welches eine zentrale Höhlung umgibt und eine hellgelbliche Farbe besitzt.

[3]) Strauß u. Geschwender, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1121 [1906].

Nauclea gambir, Osyris compressa, Celastrus lentifolia, Larix europaea, Abies canadensis, Abies excelsa, Persea lingue, Eucalyptus occidentalis und Betula alba.

Klasse B. Weidenrinde, Acacia angica, Acacia horrida, Rhizophora Mangle, Lexopterygenium Lorentzii, Protea mellifera, Protea grandiflora, Leucospermum conocarpum, Leucodendron argentea, Quercus prinus und Tamarix africana.

II. Gruppe[1]) (Gemischte Gerbstoffe).

1. Bromwasser gibt einen Niederschlag.
2. Eisenalaun gibt blau- oder purpurschwarze Fällung.
3. Salpetrige Säure gibt manchmal eine Färbung, die sich verändert und durch Rot nach Blau oder Grün geht.

Pistacio lentiscus, Rhus Thunbergii, Rumex hymenosepalus, Elephantorrhiza Burchellii, Walthrinde (Acaciagattungen in Australien), Acacia arabica, Algaroba blanca und Myrica nagi.

III. Gruppe (Pyrogallolgerbstoffe).

1. Bromwasser erzeugt keinen Niederschlag.
2. Eisenalaun gibt blauschwarze Färbung.
3. Salpetrige Säure gibt eine Färbung, die von Rot nach Blau geht[2]).

Quercus infectoria, Rhus coriaria, Coriaria myrtifolia, Rhus cotinus, Terminalia Chebula, Punica granatum, Caesalpinia brevifolia, Caesalpinia coriaria, Prosopis dulcis und eine Reihe anderer „Blume“ gebender Gerbstoffe.

---

[1]) Daß es sich hier nicht um eine besondere Klasse, sondern um ein Gemisch von Pyrogallol- und Pyrokatecholgerbstoffen handelt, ist aus der Tatsache, daß aus einer und derselben Rinde verschiedene Pilze entweder eisengrünende und blauende Gerbstoffe entziehen, zu ersehen. Vergl. Zellner, Chemie der höheren Pilze. Leipzig [1907]. Vor kurzem hat Nierenstein gefunden, daß Ellagengerbsäure, ein Gerbstoff der Pyrogallolreihe, mit Eisenchlorid Grünfärbung gibt, was vielleicht hier als Aufklärung dienen kann (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **43**, 1267 [1910]).

[2]) Diese Färbungen beruhen wahrscheinlich auf der Anwesenheit von Ellagsäure, die bekanntlich mit salpetriger Säure ein Himbeerrot gibt (Grießmeyersche Reaktion). Es muß darauf hingewiesen werden, daß nur die **trockene** Ellagsäure die Reaktion schön gibt, was ich auch schon an anderer Stelle betont habe (Nierenstein, Darstellung und Nachweis der Gerbstoffe in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Bd. II, S. 1000 [1909]).

Dieser Klassifikation Procters, die mehr für technische als für wissenschaftliche Zwecke dienen soll, stehen eine Reihe anderer Reagenzien zur Seite und muß hier auf das Original[1]) verwiesen werden.

Trimble führt aus, daß die Gerbstoffe in zwei Gruppen eingeteilt werden können, wobei die der ersten 52% Kohlenstoff, die der zweiten etwa 60% enthalten. Die erste Gruppe umfaßt die Gallusgerbsäure und die mit ihr verwandten des Sumach-, des Kastanien- und des Granatapfelbaumes — dieselben gehören bekanntlich den Pyrogallolgerbstoffen an —, während die zweite Gruppe aus Katechu, Eichenrinde, Mangrove u. s. w. — Gerbstoffe der Pyrokatecholreihe — besteht.

Nachstehende Tabelle, die Procters „Leather Industries Laboratory Book" entnommen ist, veranschaulicht die Trimblesche Idee am besten.

Gruppe I. Pyrogallolgerbstoffe.

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Sumachgerbstoff [Löwe[2])]	52,42%	3,56%
Kastaniengerbstoff [Naß[3])]	52,07%	3,97%
Eichenrindegerbstoff	52,42%	4,67%
Kastanienholzgerbstoff	52,11%	4,40%
Granatapfelrindengerbstoff	50,49%	3,99%
Tannin	52,10%	3,52%

Gruppe II. Pyrokatecholgerbstoffe.

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Eichenrindengerbstoff [Trimble[4])] . . .	59,79%	5,08%

[1]) H. R. Procter, Leather Industries Laboratory Book, 2. edition [1908].

[2]) Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chem. **12**, 128 [1873].

[3]) Naß, Ibid. **25**, 134 [1886].

[4]) Trimble, The Tannins. Zwei Bände. Die oben angeführten Werte sind ein Durchschnitt von neun Analysen. Trimble, der eine Reihe von Eichengerbstoffen untersucht hat, findet für die verschiedenen Arten folgende Werte:

Quercus Prinus . . .	C = 59,69%	H = 5,06%
„ Coccinea . .	C = 58,58%	H = 4,97%
„ Tinctoria . .	C = 58,87%	H = 4,97%
„ Faleata . . .	C = 58,95%	H = 5,04%
„ Palustris . .	C = 61,26%	H = 5,06%
„ Phellos . . .	C = 57,67%	H = 5,06%
„ Alba	C = 61,19%	H = 5,15%
„ Robur . . .	C = 59,77%	H = 5,14%
„ Semicarpifolia	C = 60,15%	H = 5,19%

Gelegentlich sei hier auf eine Arbeit von Körner (Deutsche Gerberzeitung **47**, 115 [1904]) verwiesen. Körner stellte seine Gerbstoffe durch Fällen mit Aether dar (vergl. Nierenstein, Darstellung und Nachweis der Gerbstoffe in

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Eichenrindengerbstoff [Etti[1])]	59,29%	4,99%
Weißeichenrindengerbstoff [Krämer[2])]	59,65%	4,65%
Mangrovengerbstoff	59,76%	4,69%
Canaigregerbstoff	58,10%	5,33%
Ratanhiagerbstoff [Ohmeyer[3])]	59,20%	4,72%
Kinogerbstoff [Bergholz[4])]	59,65%	4,87%
Katechugerbstoff [Löwe[5])]	61,93%	4,80%
Tormentillagerbstoff [Rembold[6])]	60,75%	4,65%

Hlasiwetz[7]), der im Jahre 1867 für die zuckerhaltigen, in der Natur vorkommenden Produkte die folgende Klassifikation vorschlug, rechnete die Gerbstoffe zu den Gruppen 2, 3 und 4 seiner Einteilung. Sie lautete: 1. Glukoside, 2. Phloroglucide, 3. Phloroglukoside, 4. Gummide, 5. Mannide und 6. stickstoffhaltige Glukoside.

Eine mehr rationelle Klassifikation der Gerbstoffe schlug Braemer[8]) vor. Nach ihm zerfallen die Gerbstoffe in:

Gruppe I. Gerbstoffe mit einem Gallussäurerest, die keine Phlobophene liefern.

Gruppe II. Mit einem Gallussäurerest und Phlobaphenbildung (Eichenrindengerbstoff).

Gruppe III. Mit einem Protokatechusäurerest und Phlobaphenbildung (Katechu-, Kino- und Quebrachogerbstoff).

Gruppe IV. Mit einem Ellagsäurerest (Dividivi, Myrobalanen).

Gruppe V. Glukosidartige Gerbstoffe (Kaffeegerbsäure, Maté etc.).

Gruppe VI. Phloroglucide, Gerbstoffe, die bei der Kalischmelze Phloroglucin und Protokatechusäure liefern.

Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Bd. II, S. 996 [1909]) und untersuchte jede Fraktion getrennt. Er erhielt hierbei folgende Werte für Eichenrindengerbstoff:

Fraktion I	C = 49,88%	H = 4,50%
Fraktion II	C = 51,50%	H = 4,48%
Fraktion III	C = 52,34%	H = 4,54%
Fraktion IV	C = 53,05%	H = 4,80%

[1]) Etti, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **14**, 1826 [1881].

[2]) Krämer, Amer. Journ. Chem. 1882, S. 388.

[3]) Ohmeyer, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Bestandteile der Ratanhiawurzel. Dissert. Leipzig [1893].

[4]) Bergholz, Ein Beitrag zur Kenntnis der Kinogerbsäure. Dissert. Dorpat [1884].

[5]) Löwe, Journ. f. prakt. Chem. **105**, 75 [1868].

[6]) Rembold, Ibid. **102**, 62 [1867].

[7]) Hlasiwetz, Wiener Akad. Ber. **55** (Abt. 2), 575 [1867].

[8]) Braemer, Bot. Zentralbl. **47**, 274 [1891].

An diese Einteilung von Braemer schließt sich die von Kunz-Krause[1]) aufgestellte an, die augenscheinlich weitschweifend und keinesfalls unseren Kenntnissen der Gerbstoffe entsprechend ist.

Seine Klassifikation der „Tannoide", unter welchem Namen Kunz-Krause die Gerbstoffe zusammenfaßt, ist die folgende:

I. Hauptgruppe: Nicht glykosidische Verbindungen.
  I. Gruppe: Ausgangsverbindungen (Tannogene).
    1. Untergruppe: Die Oxysäuren der Benzolreihe:
      a) Protokatechusäure.
      b) Gallussäure.
    2. Untergruppe: Die Oxysäuren der Styrolreihe. Dioxyzimtsäure.
  II. Gruppe: Tannoide (nicht glykosidische).
    1. Untergruppe: Protokatechutannoide.
      A) Protokatechu-Anhydridtannoide (Anhydride der obigen Oxysäuren):
        a) Benzolreihe: Diprotokatechusäure.
        b) Styrolreihe: Unbekannt.
      B) Protokatechu-Ketontannoide:
        a) Benzolreihe } Nicht bekannt.
        b) Styrolreihe }
      C) Oxydationsprodukte der Oxysäuren der Protokatechusäure:
        a) Benzolreihe } Nicht bekannt.
        b) Styrolreihe }
      D) Kondensationsprodukte der Oxysäuren der Protokatechusäurereihe:
        a) der Benzolreihe } Nicht bekannt.
        b) der Styrolreihe }
    2. Untergruppe: Gallotannoide.
      A) Gallo-Anhydridtannoide (Anhydride der obigen Oxysäuren):
        a) der Benzolreihe (Anhydride der Gallussäure):
          1. Digallussäure (Tannin?),
          2. Trigallussäure,
          3. Chebulinsäure.

[1]) Kunz-Krause, Schweizer Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, S. 53; Pharm. Zentralbl. 1898, S. 53, 401, 441 u. 913.

b) der Styrolreihe: Nicht bekannt.

B) Gallo-Ketontannoide:

a) der Benzolreihe:

1. die Gallylgallussäuren (Ketongerbsäuren) von Etti,
2. die methoxylierten Gallylgallussäuren von Etti,

b) der Styrolreihe: Nicht bekannt.

C) Oxydationsprodukte der Oxysäuren der Gallussäurereihe:

a) der Benzolreihe:

1. Ellagsäure,
2. Ellagengerbsäure,
3. Purpurogallin,
4. Galloflavin.

b) der Styrolreihe: Nicht bekannt.

D) Kondensationsprodukte der Oxysäuren der Gallussäurereihe. Können hier als nur synthetisch dargestellt außer Betracht bleiben. Beispiele: Rufigallussäure, Anthragallol u. s. w.

II. Hauptgruppe: Glukosidische Verbindungen.

1. Untergruppe: Protokatechu-Glykotannoide:

a) der Benzolreihe: Nicht genau bekannt;

b) der Styrolreihe: Kaffeegerbsäure (Glykosyldioxyzimtsäure), ferner China- und Chinovagerbsäure, dann Galitannsäure, Callutannsäure, Leditannsäure, Rhodotannsäure.

2. Untergruppe: Gallo-Glykotannoide:

a) der Benzolreihe: Wahrscheinlich der Granatwurzelgerbstoff;

b) der Styrolreihe: Nicht bekannt.

III. Hauptgruppe: Phloroglukotannoide:

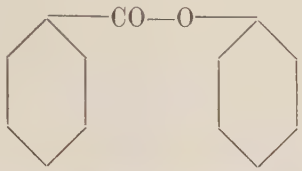
1. Untergruppe: Protokatechu-Phloroglukotannoide:

a) der Benzolreihe: Quebracho- und Katechugerbsäure, ferner Filixgerbsäure, Hopfengerbsäure, Kastaniengerbsäure u. a.;

b) der Styrolreihe: Oenotannoide von A. Gautier.

2. Untergruppe: Gallo-Phloroglukotannoide: Nicht bekannt.

Nach Nierenstein[1]) liegt den Gerbstoffen die hypothetische Muttersubstanz, das „Tannon", zu Grunde,



und diese wären als Tannonkarbonsäuren, in denen der Gallussäurerest oder andere aromatische Säurereste vorkommen, anzusehen.

Sehr rationell und unseren Kenntnissen der Gerbstoffe am besten entsprechend ist die Klassifikation von Dekker[2]), der folgende Gruppen in Vorschlag bringt:

I. Farbstoffe: Katechin.

II. Echte Gerbstoffe:

a) Gallussäuregruppe: Gallusgerbsäure, Teegerbsäure und Sumachgerbsäure.

b) Ellagsäuregruppe: Dividivi-, Algarobilla-, Myrobalanen- und Granatapfelrindengerbstoff.

c) Eichenrindengerbstoffe. (Diese Gruppe umfaßt alle anderen Gerbstoffe.)

III. Unechte Gerbstoffe: Kaffee-, Maté-, Hopfengerbsäure und eine Reihe anderer mit Eisenchlorid als Gerbstoffe angesprochener Verbindungen.

Die Darstellungsmethode, nach welcher ein Gerbstoff gewonnen wurde, scheint eine große Rolle für seine Zusammensetzung zu spielen. So erhielt z. B. Naß[3]) für die Kastaniengerbsäure folgende Werte: Methode I — im wässerigen Auszug das Phlobaphen fällen, dialysieren und das Dialysat mit Essigäther extrahieren — C = 52,2%, H = 3,97%, Methode II — Fällen mit Bleiacetat und mit H_2S zersetzen — C = 51,8%, H = 3,69%, und Methode III — Fällen der Farbstoffe mit Bleiacetat und Extrahieren mit Essigäther — C = 53,63%, H = 4,59%. Trimble[4]) gibt für Kastaniengerbsäure, die mittels Acetonextraktion gewonnen wurde, C = 52,4% und H = 4,7% an.

[1]) Nierenstein, Chem.-Ztg. **30**, 1101 [1906].
[2]) Dekker, De Looistoffen Vol. II, S. 72 [1908].
[3]) Naß, Inst. bot. Jahresber. **1**, 143 [1884].
[4]) Trimble, Amer. Journ. of Pharm. **66**, 299 [1894].

Dekker[1]), der die Gerbsäure von Eucalyptus occidentalis nach verschiedenen Methoden dargestellt hat, findet folgende Werte:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
C =	56,90	57,04	56,50	56,70	58,06	58,02	58,26	58,56	58,49
H =	5,51	5,22	5,62	5,36	5,46	5,69	5,16	5,31	4,89

Weitere zwei Analysen nach IX ergaben

C =	58,30	58,47
H =	5,17	5,21

Daraus berechnet er dann für diese Gerbsäure die Bruttoformel $C_{19}H_{20}O_9$. Für seine Arbeit verwendet Dekker fraktionierte Fällung.

Körner und Petermann[2]), die verschiedene Fraktionen einiger Gerbstoffe untersucht haben, teilen folgende interessante Resultate mit.

Gerbstoff		Fraktionen				
		I	II	III	IV	V
Quebracho	C	62,55	63,4	63,68	63,63	63,71
	H	4,79	4,64	4,65	4,91	4,81
Eichenholz	C	49,88	51,50	52,34	53,05	—
	H	4,50	4,48	4,54	4,80	—
Kastanienholz	C	49,41	50,37	50,98	51,59	—
	H	4,67	4,77	4,52	4,40	—
Akazienholz	C	50,21	52,15	57,94	57,36	—
	H	5,58	5,61	5,40	5,56	—
Mangrovenrinde	C	56,90	—	—	—	56,17
	H	5,09	—	—	—	4,94

Vergleichen wir obige Werte für Kastaniengerbsäure mit denjenigen von Naß und Trimble, so sehen wir den augenscheinlichen Unterschied, dem die Bereitungsmethode zu Grunde liegt.

Die älteste Arbeitsmethode ist diejenige von Pelouze[3]), die auf der Annahme beruht, daß ein Gemisch von Aether, Alkohol und Wasser Tannin und andere Gerbstoffe löse. Zu ähnlichen Ansichten kamen auch Leconnet[4]), Bell[5]), Duval[6]), Müller[7]) und Dominé[8]).

[1]) Dekker, Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles **14**, 50 [1909].

[2]) Körner u. Petermann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 206.

[3]) Pelouze, Ann. d. Chem. **10**, 145 [1834].

[4]) Leconnet, Journ. d. Pharm. **22**, 149 [1838].

[5]) Bell, Pharm. Journ. **1**, 410 [1840].

[6]) Duval, Ann. Chim. Phys. **74**, 222 [1840].

[7]) Müller, Arch. d. Pharm. **38**, 121 u. 266 [1846].

[8]) Dominé, Journ. Pharm. Chim. **5**, 231 [1844].

Doch wurde dieses Verfahren erst durch die eingehenden Arbeiten von Mohr[1]) und Luboldt[2]) vervollkommnet. Luboldt wies zuerst darauf hin, daß sich drei Schichten bilden, von denen die untere den größten Gehalt an Tannin hat. Seine Untersuchungen ergaben für diese drei Schichten:

	Untere	Mittlere	Obere
Spez. Gew.	1,07	1,02	0,752
Tannin	40,5 %	14,15 %	3.15 %
Aether	42,2 %	10,09 %	95,39 %
Wasser	17,3 %	75,76 %	1,61 %

Dieses wurde dann auch von Proctor[3]) bestätigt, der für die obere Schicht 2,2%, die mittlere 3% und die untere 3,3% Tannin bei der Extraktion von Gallen fand. Von Nanninga[4]) wurde dann der Aether durch Petroläther, Essigester und Chloroform ersetzt, welche Mischung sich auch in den Händen von Dekker[5]) gut bewährt haben soll.

Bei der Aethermethode von Pelouze[6]) arbeitet man gewöhnlich so, daß man auf 30 Teile Aether 5 Teile Wasser und 2 Teile Alkohol nimmt. Dieses Mischungsverhältnis hat öfters Abänderungen gefunden, so verwandte u. a. Schmidt[7]) für 100 Teile Aether 25 Teile Alkohol oder für 50 Teile Aether 12 Teile Alkohol; diese Mischung soll sich bei chinesischen Gallen besser bewährt haben. Auf ähnlichen unwesentlichen Abänderungen beruhen auch die Arbeitsmethoden von Rothe[8]), Riedel[9]), Villon[10]), Traehsel[11]), Adrian[12]) u. a. m. Riedel benutzte auch die Dialyse für die Reindarstellung des Tannins. Löwe[13]), Nierenstein und Spence[14]) sowie Iljin[15]) haben die Dialyse zur Reinigung des Tannins angewandt.

[1]) Mohr, Ann. d. Chem. **61**, 352 [1849].
[2]) Luboldt, Journ. prakt. Chem. **77**, 357 [1859].
[3]) Proctor, Pharm. Journ. **6**, 351 [1889].
[4]) Nanninga, De bestanddeelen van het theeextract. [1904].
[5]) Dekker, De Looistoffen Vol. II, S. 9 [1908].
[6]) Vergl. Nierenstein, Darstellung und Nachweis der Farbstoffe (Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Vol. II, S. 997 [1909]).
[7]) Schmidt, Arch. d. Pharm. **184**, 213 [1868].
[8]) Rothe, Ibid. **192**, 232 [1870].
[9]) Riedel, Pharm. Journ. **7**, 966 [1891].
[10]) Villon, Ibid. **6**, 785 [1890].
[11]) Traehsel, Chem.-Ztg. 1899, S. 1085.
[12]) Adrian, The Chemist and Druggist **9**, 818 [1889].
[13]) Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chem. **12**, 128 [1873].
[14]) Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **42**, 3552 [1909].
[15]) Iljin, Ibid. **42**, 1735 [1909].

Eine andere Methode, die auf dem Aussalzen der Gerbstoffe beruht, verdanken wir Gartenmeister[1]). Nach dieser Methode haben Finkelstein[2]), Rau[3]), Manceau[4]), Vournassos[5]), Nierenstein[6]) u. a. m. gearbeitet. Dieses Verfahren hat den großen Nachteil, daß die Gerbstoffe durch das betreffende Salz verunreinigt werden, doch will Vournassos an der Hand dieser Reinigungsmethode gute Resultate erzielt haben, was zwar, so weit die Erfahrungen des Verfassers gehen, keineswegs der Fall zu sein scheint.

Hlasiwetz[7]) versuchte durch Acetylierung und darauf folgende Verseifung unter Druck zu reinen Gerbstoffen zu gelangen. Körner[8]) und seine Mitarbeiter sowie Nierenstein[9]) haben bei dieser Arbeitsmethode höchst unbefriedigende Resultate erhalten und sie verworfen. Aussichtsvoll scheint die vor kurzem von Nierenstein[10]) angewandte Karboäthoxylierung und Verseifung zu sein. Verfasser hat bei dieser Methode die Digallussäure schön kristallisierend erhalten. Eine andere Arbeitsmethode Nierensteins[11]), Diazotierung und darauffolgende Eliminierung der Diazogruppe durch Kochen mit absolutem Alkohol, scheint sich nach Nierenstein bei der Quebrachogerbsäure nicht schlecht bewährt zu haben.

Weitere Methoden beruhen auf Extraktion mit Aceton, Alkohol u. s. w., doch sei hier auf den an anderer Stelle erschienenen Artikel verwiesen. Wir haben dort diese Methode genau besprochen[12]).

Für die quantitative Bestimmung der Gerbstoffe kommt eine Reihe von Methoden in Betracht, die in ihrem Wesen auf folgenden Prinzipien beruhen:

1. Ausfällung in Form von anorganischen Salzen oder
2. in Form organischer Salze.
3. Jodometrische Bestimmung.

---

[1]) Gartenmeister, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, 368 [1890].

[2]) Finkelstein, Pharm. Zentralbl. **1894**, S. 448.

[3]) Rau, Chem.-Ztg. **1898**, S. 304.

[4]) Manceau, zitiert bei Rau, loc. cit.

[5]) Vournassos, Le Tannin de la noix de galle. Thèse. Paris [1903].

[6]) Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **40**, 917 [1907].

[7]) Hlasiwetz, Wiener akad. Ber. **55** (II), 7 [1867].

[8]) Körner, Gerberzeitung **47**, 115 [1904].

[9]) Nierenstein, Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden **2**, 996 [1909].

[10]) Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **43**, 628 [1910].

[11]) Nierenstein, Collegium 1906, S. 141.

[12]) Nierenstein, Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden l. c.

4. Oxydimetrische Bestimmung.
5. Absorption durch Hautpulver.
6. Absorption durch andere organische Agenzien.
7. Absorption durch anorganische Agenzien [Wislicenus[1])].
8. Ausfällung mittels Elektrizität [Metzges[2])].
9. Polaroskopische Methoden.
10. Spezifische Gewichtsbestimmungen [v. Schroeder[3])].
11. Bestimmungen mittels Refraktometers [Zwiek[4])].

Wir werden die Methoden geschichtlich besprechen, ohne aber auf Einzelheiten einzugehen; des weiteren sei hier auf die Fachliteratur[5]) verwiesen.

Im Jahre 1800 berichtete Biggin[6]) „über Versuche, die Quantität des gerbenden Stoffes und der Gallussäure zu bestimmen, die in Rinden verschiedener Bäume enthalten sind". Für diese Zwecke verwendete er Gelatine und wollte durch die Gewichtszunahme den Gerbstoffgehalt feststellen. Auf ähnlichem Prinzip beruht die von Davy[7]) ausgearbeitete analytische Methode. Die von Biggin und Davy gefundenen Werte sind allem Anscheine nach die ersten analytischen Daten des Gerbstoffgehaltes einiger Gerbmaterialien. Bemerkt sei, daß Swayne[8]) (1792) Versuche zur Bestimmung des Gerbstoffgehaltes einiger Eichenrinden gemacht haben will.

Davy wie auch Biggin geben folgende Werte an:

Aleppogallen	26,0 %	Gerbstoff
Bombaykatechu	54,5 %	„
Bengalischer Katechu . . .	48,5 %	„
Eichenrinde	7,0 %	„
Spanisches Kastanienholz . .	6,5 %	„
Sizilianischer Sumach . . .	17,0 %	„
Tee	10,4 %	„
Frischer Tee	8,9 %	„

[1]) Wislicenus, Collegium 1904 u. 1905.

[2]) Metzges, Ibid. 1908, S. 295.

[3]) v. Schroeder, Gerbereichemie.

[4]) Zwiek, Collegium 1908, S. 281.

[5]) H. R. Procter, Leather Industries Laboratory Book, 2. Edition, London 1908. — S. R. Trotman, Leather Trades Chemistry, London 1909. — J. Dekker, De Looistoffen Vol. II, S. 150—191. Letzteres Werk gibt eine vollständige Zusammenstellung der Methoden bis 1906; des weiteren sei auf das Collegium von 1906 und auf M. Nierenstein, Gerberei in Meyers Jahrbuch der Chemie von 1906 verwiesen.

[6]) Biggin, Scherers Journ. **5**, 46 [1800].

[7]) Davy, Trans. Phil. Soc. 1803, S. 233 u. Allg. Journ. Chem. **4**, 343 [1804].

[8]) Swayne, Trans. Soc. Art. 1792, S. 153.

Cadet[1]) verwandte Gelatine für kolorimetrische Bestimmung des Gerbstoffgehaltes; seine Methode wurde späterhin auch von Davies[2]) und Aglol[3]), die statt der Gelatine Eiweiß benutzten, empfohlen.

Die erste gewichtsanalytische Methode, in der Hautpulver das gerbstofffällende Agens ist, verdanken wir Bell-Stephens[4]); auch hier wird der Gerbstoffgehalt durch die Gewichtszunahme bestimmt. In ähnlicher Weise verwandte Lacorque[5]) Chinin.

Titriermethoden mittels Gelatinelösung beschrieben Fehling[6]), Warrington[7]) und Müller[8]); zu ähnlichen Zwecken wurde Eiweiß von Monier[9]) benutzt, der den Niederschlag mittels Permanganat noch oxydimetrisch bestimmte. Fleck[10]) verwandte Kupferacetat, Handtke[11]) Ferriacetat für volumetrische Zwecke, während Wildenstein[12]) den Gerbstoffgehalt mittels Ferriacetat kolorimetrisch feststellte. Gewichtsanalytische Bestimmungen, denen Hautpulver und Fischleim zu Grunde liegen, beschrieben Hammer[13]) und auch Lipowitz[14]). Anderseits bestimmte Hammer auch den Gerbstoffgehalt durch das spezifische Gewicht vor und nach dem Fällen mittels Hautpulver. Diese Methode hat sich längere Zeit bewährt, und es sei hier auf die in der Fußnote angeführte Literatur verwiesen.

---

[1]) C. L. Cadet, Ann. Chim. **58**, 266 [1808].
[2]) Davies, Pharm. Journ. (3) **9**, S. 230 [1879] u. ibid. (3) **10**, S. 536 [1880].
[3]) Aglot, Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 193 [1898].
[4]) Bell-Stephens, Dinglers Journ. **20**, 168 [1826].
[5]) Lacorque, Journ. prakt. Chem. **24**, 36 [1841].
[6]) Fehling, Dinglers Journ. **130**, 53 [1853].
[7]) Warrington, Ibid. **105**, 200 [1847].
[8]) Müller, Ibid. **151**, 69 [1859].
[9]) Monier, Compt. rend. **46**, 577 [1858].
[10]) Fleck, Deutsche Gerberzeitung 1860.
[11]) Handtke, Journ. prakt. Chem. **82**, 345 [1861].
[12]) Wildenstein, Zeitschr. analyt. Chem. **2**, 137 [1863].
[13]) Hammer, Journ. prakt. Chem. **81**, 159 [1860]; vergl. auch Jacobson, Haaxmans tijdschrift 1862, S. 257. — Gauhe, Zeitschr. analyt. Chem. **3**, 122 [1864]. — Hallwachs Gewerbeblatt für das Großherzogtum Hessen [1865]. — Cech, Zeitschr. f. analyt. Chem. **7**, 130 [1867]. — Kathreiner, Dinglers Journ. **227**, 481 [1878]. — Davies, Pharm. Journ. (3) **10**, 536 [1880]. — Rau, Monit. Scientif. (4) **2**, 66 [1888]. — Beltzer, Ibid. (4) **16**, I, 282 [1902]. — Carini, Collegium **1904**, S. 340.
[14]) Lipowitz, vergl. Dekker, De Looistoffen Vol. II, S. 175.

Von Wolff[1]), Gerland[2]) und Riesler-Bennat[3]) liegen gewichtsanalytische Methoden vor, bei denen Kupferacetat, Brechweinstein und ein Gemenge von $SnCl_2 + NH_4Cl$ in Anwendung kommen. Letzteres Reagens wurde von Persoz[4]) für titrimetrische Zwecke empfohlen. Commaile[5]) und auch Mittenzweier[6]) fällen den Gerbstoff durch Kalkwasser und titrieren diesen Niederschlag dann mittels Jod- oder Kaliumpermanganatlösung.

Im Jahre 1861 schlug Löwenthal[7]) die seither eingebürgerte Kaliumpermanganatmethode vor. Nach ihm wird der Gerbstoff so bestimmt, daß man eine gemessene Menge mittels Kaliumpermanganat, wobei Indigo als Indikator dient, titriert. In einer zweiten Menge

---

[1]) Wolff, Zeitschr. analyt. Chem. **1**, 103 [1862].

[2]) Gerland, Ibid. **2**, 419 [1863]; vergl. Krafft, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **32**, 1608 [1899].

[3]) Riesler-Bennat, Zeitschr. analyt. Chem. **2**, 287 [1863]; vergl. Günther, Pharm. Zeitschr. Rußl. **9**, 161 [1870].

[4]) Persoz, Zeitschr. analyt. Chem. **2**, 287 [1863]; vergl. Günther, loc. cit. u. Riesler-Bennat, loc. cit.

[5]) Commaile, Compt. rend. **59**, 399 [1864]; vergl. Cavazza, Chem. Zentralblatt 1908, II, S. 2045. — Nierenstein, Meyers Jahrbuch der Chemie **18**, 517 [1908].

[6]) Mittenzweier, Journ. prakt. Chem. **91**, 81 [1864].

[7]) Löwenthal, Zeitschr. f. analyt. Chem. **5**, 838 [1866]; ibid. **16**, 33 [1877] u. ibid. **20**, 91 [1881]; vergl. auch Cech, Ibid. **7**, 130 [1867]. — Büchner, Ibid. **7**, 139 [1867]. — Günther, Pharm. Zeitschr. Rußl. **9**, 161 [1870]. — Neubauer, Zeitschr. f. analyt. Chem. **10**, 1 [1871]. — Wagner, Dinglers Journ. **205**, 137 [1872]. — Escourt, Chem. News **29**, 109 [1874]. — Procter, Ibid. **29**, 161 [1874] u. Zeitschr. f. analyt. Chem. **14**, 326 [1874]. — Oser, Wiener akad. Ber. **71** (II. Abtlg.), 165 [1875]. — Kathreiner, Dinglers Journ. **227**, 481 [1878]. — Davies, Pharm. Journ. (3) **10**, 536 [1880]. — Macagno, Gazz. Chim. Ital. **11**, 297 [1881]. — Procter, Journ. Soc. Chem. industr. **3**, 82 [1884]. — Ulbricht, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17**, 1116 [1885]; ibid. **18**, 116 [1886] u. Zeitschr. f. analyt. Chem. **26**, 252 [1886]. — Schroeder, Gerbereichemie S. 33 u. 44 [1885 u. 1886]. — Procter, Journ. Chem. Soc. industr. **5**, 79 [1886]. — Weiß, Der Gerber 1887, S. 2; Procter u. Weiß, Ibid. 1887, S. 64. — Rau, Monit. Scientif. (4) **2**, 66 [1888]. — Soune u. Kutscher, Zeitschr. f. angew. Chem. **28**, 508 [1889]; Dieselben, Zeitschr. f. analyt. Chem. **29**, 353 [1890]. — Gantter, Zeitschr. angew. Chem. **28**, 117 [1889]; Derselbe, Zeitschr. analyt. Chem. **29**, 463 [1890]. — Schroeder u. Paeßler, Dinglers Journ. **277**, 361 [1890]; Journ. Soc. Chem. industr. **9**, 260 [1890]. — Dvorkowitsch, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **24**, 1945 [1891]. — Whiteley u. Wood, Journ. Soc. Chem. industr. **10**, 253 [1892]. — Siseley, Bull. Soc. Chim. 1893, S. 755. — Marx, Pharm. Zeitschr. 1894, S. 211. — Sesti, Staz. sperim. gazz. ital. **34**, 346 [1901]. — Procter u. Hirst, Collegium 1909, S. 187.

wird der Gerbstoff durch Hautpulver gefällt und das Filtrat wiederum mit Chamaeleon titriert. Obwohl diese Methode ihre Nachteile haben mag, so hat sie sich mit gutem Erfolg aufrecht erhalten. v. Schroeder[1]), Procter[2]) u. a. haben sie eingehend geprüft, und sie findet allseitige Anwendung.

Volumetrische Methoden unter Verwendung von Bleiacetat, Kalkwasser und Ammoniak wie auch Cinchoninsulfat beschrieben Pribram[3]), Schulze[4]) und Wagner[5]); Neubauer[6]) und auch Allen[7]) verwandten Kohle statt Hautpulver in der Löwenthalschen Methode; auch titrieren sie mit Bleiacetat vor und nach der Absorption mittels Kohle. Aehnliche Methoden beschrieben Prudhomme[8]) und Terreil[9]), die den Gerbstoff mit Methylgrün fällen, und Grassi[10]), der Barytlösung für denselben Zweck benutzt. Müntz und Ramspacher[11]) bestimmen den Gerbstoffgehalt durch Absorption mittels Hautpulver. Carpene[12]) und auch Barbieri[13]) verwenden für oxydimetrische Zwecke ($KMnO_4$) Ammon-Zinkacetat als Fällungsreagens. Schmidt[14]) wiederum fällt mit Kohle und Simpkin[15]) mittels Ammon-Kupfersulfat.

Jean[16]) verdanken wir die jodometrische Analyse der Gerbstoffe. Jean und Pouchet fällen den Gerbstoff mit Eiweiß und

---

[1]) Schroeder, Gerbereichemie (gesammelte Publikationen von 1886 bis 1895). Die Methode führt den Namen: „Löwenthal-Schroeder".

[2]) Procter, Leather Industries Laboratory Book. London 1908.

[3]) Pribram, Vierteljahrsschr. d. Pharmazie **15**, 520 [1866].

[4]) Schulze, Dinglers Journ. **182**, 155 [1866].

[5]) Wagner, Journ. prakt. Chem. **99**, 294 [1866].

[6]) Neubauer, Zeitschr. analyt. Chem. **10**, 1 [1871].

[7]) Allen, Chem. News **29**, 129 [1874].

[8]) Prudhomme, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 263 [1874].

[9]) Terreil, Compt. rend. **78**, 690 [1874].

[10]) Grassi, Zeitschr. f. analyt. Chem. **13**, 243 [1874].

[11]) Müntz u. Ramspacher, Compt. rend. **79**, 380 [1874].

[12]) Carpene, Zeitschr. analyt. Chem. **14**, 822 [1875].

[13]) Barbieri, Ann. Chem. Pharm. **180**, 223 [1876].

[14]) Schmidt, Zeitschr. f. analyt. Chem. **13**, 204 [1875].

[15]) Simpkin, Chemical News **32**, 310 [1875].

[16]) Jean, Bull. Soc. Chim. **25**, 511 [1876]; Compt. rend. **82**, 892 [1876]; Zeitschr. analyt. Chem. **14**, 12 [1876]; Compt. rend. **94**, 735 [1882]; Ann. chim. anal. appl. **5**, 134 [1901]; Industrie des Cuirs et Peaux [Paris 1902]; vergl. Kathreiner, Dinglers Journ. **227**, 481 [1878]. — Moullade, Journ. Chem. Soc. Ind. **9**, 1157 [1890]. — Kokozinsky, Zeitschr. ges. Brauwesen **13**, 571 [1891]. — Borel u. de Blouay, Arch. ph. nat. (4) **6**, 160 [1898]. — Procter, Leather Industries Laboratory Book, 2. Edit. [London 1908].

titrieren mit Jodlösung. Lehmann[1]) titriert mit Gelatine-Ammoniaklösung, während Girard[2]) und auch Gawalowsky[3]) den Gerbstoff als Bleisalz auf die Wage bringen. Marquis[4]) beschrieb eine gewichtsanalytische Methode durch Gelatine; für ähnliche Zwecke verwandte Simond[5]) Hornpulver. Neßler und Bart[6]) titrierten mit Eisenchlorid und Casali[7]) mit Ammoniumnickelsulfat. Durien[8]) schlug eine unwesentliche Abänderung der Löwenthalschen Methode vor.

Jackson[9]) (1884) und späterhin Morpurgo[10]) (1892) fällten die Gerbstoffe mit Bleikarbonat und bestimmten das spezifische Gewicht vor und nach dem Ausfällen. Musset[11]) verwendete Zinkoxyd für die jodometrische Analyse, während Perret[12]) Eiweiß und Alaun für seine gewichtsanalytische Methode empfiehlt. Becker[13]) fällte bei der Löwenthalschen Methode mit Methylviolett. Gantter[14]) beschrieb ein Verfahren, dem Oxydimetrie und Ausfällung mit Eisenammoniak-Alaun zu Grunde lag.

Weiß[15]) verdanken wir die ersten Anfänge der Hautpulvermethode, die er gemeinsam mit Eitner, Simond und Meerkatz sorgfältigst ausgearbeitet hat. Seit 1887, dem Jahre, in dem diese Arbeit erschien, hat diese Methode, obwohl sie vielseitig abgeändert wurde, sich erhalten. Ihre Vervollkommnung verdanken wir dem Altmeister der Gerbereichemie, Prof. H. R. Procter; mit unermüdlichem Fleiß haben Procter, wie auch eine Reihe anderer Forscher, von denen wir besonders Päßler erwähnen wollen, an der Analyse

---

[1]) Lehmann, Zeitschr. analyt. Chem. **19**, 414 [1882].

[2]) Girard, Dinglers Journ. **240**, 472 [1880].

[3]) Gawalowsky, Zeitschr. analyt. Chem. **19**, 552 [1882].

[4]) Marquis, Pharm. Zeitschr. Rußl. 1883, S. 641.

[5]) Simond, Der Gerber 1883, S. 18.

[6]) Neßler u. Barth, Zeitschr. analyt. Chem. **20**, 169 [1883] u. ibid. **21**, 318 [1884].

[7]) Casali, Arch. d. Pharmazie 1884, S. 947.

[8]) Durien, Ibid. 1884, S. 323.

[9]) Jackson, Chem. News **50**, 179 [1884].

[10]) Morpurgo, Der Gerber 1892, S. 283.

[11]) Musset, Zeitschr. analyt. Chem. **20**, 584 [1884].

[12]) Perret, Bull. Soc. Chim. **41**, 22 [1884].

[13]) Becker, Chem. News **51**, 229 [1885].

[14]) Gantter, Zeitschr. analyt. Chem. **24**, 680 [1888]; vergl. Procter, Journ. Soc. Chem. Ind. **9**, 260 [1890]. Diese Publikation „On Ganthers Method of estimating Tannin" ist der Name irrtümlicherweise „Ganther" geschrieben.

[15]) Weiß, Der Gerber 1887, S. 2.

der Gerbstoffchemie gearbeitet, und es ist ihnen nach unendlicher Mühe gelungen, der Gerbereichemie eine „Internationale Analysenmethode“ zu geben. Diese analytische Methode ist nun fast allgemein angenommen; ihre Rivalin ist zwar noch immer die sogenannte „Amerikanische Methode“, doch scheint ein Einverständnis zwischen den beiden Verfahren zu herrschen. Es würde zu weit führen, die „Hautpulvermethode“ zu besprechen — das unendliche Material könnte eine unabhängige Monographie bilden — und ich muß mich mit dem Hinweis auf die klassischen Werke Procters[1]) und Dekkers[2]) begnügen. In dieser Monographie habe ich es versucht, dasjenige, was in den gebräuchlichen Lehrbüchern nicht leicht zugänglich ist, zu geben.

Collin und Benoist[3]) titrierten mit Gelatine- und Calciumacetatlösungen. White[4]) bestimmte den Gerbstoffgehalt gravimetrisch durch Aluminiumacetat, während Guanez[5]) und auch Hinsdale[6]) „Vert Porier 4 J. E.“ verwandten. Bleiacetat wurde wiederum für volumetrische Zwecke von Roos, Cusson und Giraud[7]) vorgeschlagen, während Eiweiß nochmals von Fleury[8]) für die Gewichtsanalyse benutzt wurde. Für die volumetrische Analyse empfahlen Dreaper[9]) Bleiacetat, Gawalowsky[10]) Kupferacetat, Sisley[11]) ammoniakalisches Zinkacetat und Vigna[12]) Alaunlösungen.

Von Aweng[13]) stammt die Verwendung von Formaldehyd für die Gerbstoffanalyse. An diese Arbeit reihen sich die jüngeren Publikationen über Formaldehyd von Glücksmann[14]), Thoms[15]), Jean

---

[1]) H. R. Procter, The principles of Leather Manufacture [London 1903]; Leather Industries Laboratory Book [London 1908]; vergl. auch Trotman, Leather Trades Chemistry [London 1909].

[2]) J. Dekker, De Looistoffen [Amsterdam 1906 u. 1908].

[3]) Collin u. Benoist, Mon. Scien. (4) II, S. 364 [1888].

[4]) White, Chem. News **59**, 261 [1889].

[5]) Guanez, Compt. rend. **110**, 532 [1890].

[6]) Hinsdale, Tijdschr. Pharm. Chem. Tox. **1890**, S. 283.

[7]) Roos, Cusson u. Giraud, Journ. Pharm. Chim. (5) **21**, 59 [1890].

[8]) Fleury, Journ. Pharm. Chim. **25**, 499 [1892].

[9]) Dreaper, Journ. Chem. Soc. Ind. **12**, 412 [1893].

[10]) Gawalowsky, Zeitschr. analyt. Chem. **31**, 414 [1893].

[11]) Sisley, Bull. Soc. Chim. 1893, S. 755.

[12]) Vigna, Staz. sper. agar. ital. 1895, S. 19.

[13]) Aweng, Journ. f. Pharm. f. Elsaß-Lothringen 1896, S. 277.

[14]) Glücksmann, Zeitschr. Oesterr. Apoth.-Verein **42**, 601 [1904].

[15]) Thoms, Ibid. **42**, 645 [1904].

und Frabeaut[1]) und auch Stiasny[2]) an. Vignon[3]) verwandte für die Oxydimetrie Seide, Ullmann[4]) Safranin, Crouzel[5]) Antipyrin und Nolting[6]) Methylenblau. Antipyrin und ähnliche Verbindungen sind auch vor kurzem von Lewi und Wilmer[7]) empfohlen worden.

Wood-Smith und Revis[8]) gebrauchten zum ersten Male polarioskopische Methoden für die Untersuchung der Gerbstoffe. Die Differenz der Drehung vor und nach dem Ausfällen mit Gelatine gibt den Gehalt an Gerbstoff an. Eine ähnliche Methode ist auch vor kurzem von Hoppenstedt[9]) in Vorschlag gebracht worden.

Feldmann[10]) verwandte wiederum Kohle für die Oxydimetrie und Parker und Payne[11]) Kaoline für die Alkalimetrie.

Wissenschaftlich begründet ist Trotman und Hackfords[12]) Strychninmethode. Diese Forscher erhielten quantitativ das Strychninsalz $C_{21}H_{22}N_2O_2$, $C_{14}H_{10}O_9$

Ber.	C 64,02	H 4,87	N 4,27
Gef.	C 63,80	H 4,80	N 4,25

Körner und Nierenstein sowie Nierenstein und Webster verwandten Kasein für Gerbstoffanalysen.

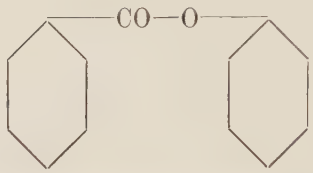
Bei der Verschiedenheit der Gerbstoffe läßt sich einstweilen von einer Konstitution derselben wenig sagen. Eingehend sind das Tannin und das Katechin studiert worden. Wir lassen hier nur ein Verzeichnis der bekannten Gerbstoffe folgen, dagegen geben wir eine ausführliche Besprechung des Tannins, da bisher eine Zusammenstellung der Arbeiten auf diesem mehr als ein Jahrhundert umfassenden Gebiete noch nicht erschienen ist. Was die anderen Gerbstoffe anbetrifft, so verweisen wir hier auf J. Dekkers „De Looistoffen“ und M. Nierensteins „Die Gerbstoffe“ in Abderhaldens Biochemischem Lexikon.

---

[1]) Jean u. Frabeaut, Collegium 1906, S. 435.
[2]) Stiasny, Der Gerber, 1906, S. 435.
[3]) Vignon, Compt. rend. **126**, 127 u. 369 [1898].
[4]) Ullmann, Chem.-Ztg. **23**, 1014 [1899].
[5]) Crouzel, Pharm. Weekbl. 1902, S. 773.
[6]) Nolting, Chem.-Ztg. **27**, 592 [1903].
[7]) Lewi u. Wilmer, Collegium 1907, S. 213.
[8]) Wood-Smith u. Revis, The Analyst **23**, 33 [1898].
[9]) Hoppenstedt, Collegium 1907, S. 279.
[10]) Feldmann, Pharm. Zeitschr. 1903, S. 255.
[11]) Parker u. Payne, Collegium 1904, S. 249.
[12]) Trotman u. Hackford, Collegium 1906, S. 67.

Mit Bezug auf die Chemie des Katechins wie auch der Ellagsäure seien hier Rupes „Chemie der natürlichen Farbstoffe“ Bd. I und II und die oben zitierte Publikation Nierensteins erwähnt.

Nierenstein[1]) hat es versucht, die Gerbstoffe von einer hypothetischen Muttersubstanz, dem Tannon



abzuleiten; nach ihm sind die Gerbstoffe Tannonkarbonsäuren, in denen die Gruppe —CO—O— als Tannophor fungiert. E. Fischer spricht die Gerbstoffe als Depside an, und wir verweisen hier auf das Schlußkapitel dieser Monographie.

Liste verschiedener Gerbstoffe.

Barbitamaogerbsäure
Chebulinsäure $C_{29}H_{26}O_{12}\,3H_2O$
Colatannin $C_{16}H_{20}O_8$
Eichenholzgerbsäure $C_{15}H_{12}O_9 + 2H_2O$
Eichenrindengerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$
Ellagengerbsäure[2]) $C_{26}H_{28}O_{19} + 3H_2O$
Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$
Filixgerbsäure $C_{41}H_{36}NO_{18}$
Fraxinusgerbsäure $C_{26}H_{32}O_{14}$
Gallussäure $C_7H_6O_5$
Gerbstoffe des Weines $C_{19}H_{16}O_{10}$
Gewürznelkengerbsäure $C_{14}H_{10}O_9$
Guaranagerbsäure $C_{32}H_{38}O_{19}$
Hammalitannin $C_{14}H_{14}O_9$
Hemlockgerbsäure $C_{20}H_{18}O_{10}$
Kaffeegerbsäure
Kastaniengerbsäure
Katechin $C_{15}H_{14}O_6$
Kino
Knopperngerbsäure $C_{14}H_{10}O_9$
Luteosäure $C_{14}H_8O_9$
Malettogerbsäure $C_{19}H_{20}O_9$
Mangrovengerbsäure $C_{24}H_{26}O_{12}$
Quebrachogerbsäure $C_{43}H_{50}O_{20}$
Rhabarbergerbsäure $C_{26}H_{26}O_4$
Sequiagerbsäure $C_{21}H_{20}O_{10}$
Sumachgerbsäure
Tannin
Teegerbsäure
Unechte Gerbstoffe:
Portlandia grandiflora $C_{14}H_{16}O_7 + H_2O$
Asperula odorata $C_{14}H_{18}O_9$
Rubia tinctorum $C_{14}H_{16}O_9 + 7H_2O$
Galium verum $C_{14}H_{16}O_{10}$
Scrophularia nodosa
Ledam palustra
Calluna vulgaris $C_{14}H_{12}O_8$
Humulus lupulus $C_{25}H_{24}O_{13}$
Euphrosia officinalis $C_{32}H_{20}O_{17}$
Helianthus annuus
Viridinsäure

[1]) Nierenstein, Chem.-Ztg. **30**, 1101 [1906].

[2]) Nach Nierenstein ist die Ellagengerbsäure das Diglukosid der Luteosäure (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **43**, 1267 [1910]).

Tannin.

Das Tannin wurde von Scheele[1]) im Jahre 1787 zum ersten Male aus den Galläpfeln isoliert. Im selben Jahre berichteten Kunzemüller[2]) und auch Richter[3]) über das zusammenziehende Wesen der Galläpfel. Vielleicht ist Scheeles „principium adstringens" verschieden von dem von Kunzemüller isolierten, dem eher die Entdeckung des Pyrogallols und der kristallisierenden Gallussäure zukommt. Dagegen scheint Chaptal in seinen „Elements de chemie" das „principe adstringent" mit der kristallisierenden Gallussäure zu verwechseln. Die Untersuchungen Scheeles wurden von Dizé[4]) fortgesetzt und erst von Deyeux[5]) zu einem Abschluß geführt. Deyeux führte zum ersten Male die Extraktion mit Alkohol und das Fällen des Tannins mit Kalk in die Untersuchung des Tannins ein. An Deyeux' Studien schließen sich diejenigen von Hausmann[6]), Bartholdi[7]) und Proust[8]) an. Letzterer wählte für den nichtkristallisierenden Bestandteil, um ihn so von der kristallisierenden Gallussäure zu unterscheiden, den Namen „Tannin" und bewies unter anderem, daß das Tannin keinen Stickstoff enthalte. Jedoch für die Abwesenheit von Stickstoff im Tannin war erst die Untersuchung von Ster Turner[9]) von Bedeutung, der auch behauptet, „reines" Tannin für seine Untersuchung angewandt zu haben. Eingehende Arbeiten über das Tannin und andere Gerbstoffe verdanken wir Humphry Davy[10]). Diese befassen sich aber mehr mit der Analyse als mit der Chemie der Gerbstoffe, und sie sind die Vorläufer der jetzigen Hautpulvermethode.

Trommsdorff[11]) setzte die von Proust begonnene Untersuchung fort und beschrieb verschiedene Salze des Tannins. Er reinigte sein Tannin über das Kalium-Kalksalz. Eine ähnliche Methode

[1]) Scheele, Chemische Annalen (herausgeg. von L. Grell) **3**, 1 [1787].
[2]) Kunzemüller, Ibid. **3**, 413 [1787].
[3]) Richter, Ibid. **3**, 139 [1787].
[4]) Dizé, Journ. chem. et phys. 399 [1791].
[5]) Deyeux, Ann. Chim. **17**, 1 [1793].
[6]) Hausmann, Chemische Annalen (Grell) **11**, 334 [1795].
[7]) Bartholdi, Ibid. **11**, 294 [1795].
[8]) Proust, Ann. Chim. **25**, 225 [1799].
[9]) Ster Turner, Journ. Chem. Phys. **4**, 410 [1812].
[10]) H. Davy, Philosophical Transactions S. 233 [1804] u. Journal of the Royal Institution of Great Britain **13**, 273 [1803].
[11]) Trommsdorff, Allg. Journ. Chem. **3**, 11 [1804].

wandten Guillot[1]) und auch Bouillon-Lagrange[2]) an; aus dem Kalksalze erhielten sie das Tannin durch Ansäuern mit Salpetersäure. Bouillon-Lagrange behauptet so ein „Tannin pur" erhalten zu haben. Wüttig[3]) wies nach, daß Prousts Tannin mit der Gallussäure identisch sei und schlug den Namen „Gerbsäure" vor.

Im Jahre 1827 wandte sich Berzelius[4]) dem Tannin zu und stellte für dieses die Bruttoformel $C_{18}H_{18}O_{12}$ auf. Das Tannin reinigte er über das Kaliumsalz und setzte die Säure durch Schwefelsäure in Freiheit. Zu einer ähnlichen Formel kam auch Pelouze[5]). Liebig[6]) dagegen stellte für das Tannin die Bruttoformel $C_{18}H_{16}O_{12}$ auf, welcher sich auch Pelouze[7]) und späterhin Berzelius[8]) anschlossen. Einige Jahre später beobachtete Pelouze[9]), daß Tannin beim Kochen mit Schwefelsäure die kristallisierende Gallussäure liefert, was auch von Liebig[10]) bestätigt wurde. Großen Wert legen diese Forscher auf die Beobachtung, daß Tannin beim Verbrennen glatt in H_2O und CO_2 übergeht und betonen so die Abwesenheit von Stickstoff im Tannin. In derselben Richtung bewegten sich die Arbeiten von Hühnfeld[11]) und Mulder[12]). Gorup-Besanez[13]) erhielt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure. Schönbein[14]) stellte fest, daß Tannin leicht durch H_2O_2 oxydiert wird, was dann auch Böttger[15]) bestätigte.

Sehr eingehend studierte Mulder[16]) das Tannin und stellte für dieses die Bruttoformel $C_{28}H_{18}O_{17}$ auf. Wie Dekker[17]) mit Recht hervorhebt, hatte schon Mulder die jetzige Formel des Tannins gefunden, doch war sein Befund um 1 Mol. H_2O zu niedrig. Daß

[1]) Guillot, Ann. Chim. **41**, 323 [1801].
[2]) Bouillon-Lagrange, Ibid. **55**, 32 [1805].
[3]) Wüttig, Allg. Journ. Chem. **6**, 194 [1806].
[4]) Berzelius, Pogg. Ann. **10**, 257 [1827].
[5]) Pelouze, Ibid. **29**, 180 [1834].
[6]) Liebig, Ann. Chem. **10**, 134 [1834].
[7]) Pelouze, Journ. f. prakt. Chem. **2**, 328 [1834].
[8]) Berzelius, Berzelius' Jahrb. S. 382 [1840].
[9]) Pelouze, Ann. Chem. Pharm. **47**, 358 [1843].
[10]) Liebig, Ibid. **39**, 100 [1843].
[11]) Hühnfeld, Journ. prakt. Chem. **16**, 359 [1839].
[12]) Mulder, Pogg. Ann. **43**, 161 [1836].
[13]) Gorup-Besanez, Journ. prakt. Chem. **77**, 408 [1859].
[14]) Schönbein, Ibid. **81**, 11 [1860].
[15]) Böttger, Ibid. **90**, 33 [1863].
[16]) Mulder, Ibid. **48**, 90 [1850].
[17]) J. Dekker, De Looistoffen Vol. II, S. 13 [1908].

das Tannin ein Derivat der Gallussäure sei, war schon damals bekannt; so lagen Arbeiten von Robiquet[1]) und Larocque[2]) über die Hydrolyse von Tannin in Gallussäure vor.

Strecker[3]) stellte für das Tannin anfangs die Bruttoformel $C_{40}H_{18}O_{26}$, späterhin $C_{54}H_{44}O_{34}$ auf. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure sollte Tannin 2 Mol. Gallussäure und 1 Mol. Zucker liefern. Dieses wurde von Robiquet[4]) und auch von Rochleder[5]) widerlegt. Kawalier[6]) wies nach, daß der Zuckergehalt des Tannins schwanke — er vermochte nachzuweisen, daß er durch sorgfältiges Reinigen den Gallussäuregehalt bis auf 90 % steigern konnte — und schloß sich daher der von Wetherill[7]) vorgeschlagenen Formel $C_{14}H_6O_9$ an. Froda[8]) dagegen betrachtete das Tannin als Glukosid eines Gallussäurederivates. Daß gereinigtes Tannin keinen Zucker enthalte, schlossen Wehmer und Tollens[9]) aus dem negativen Ausfall der Furfurolreaktion, was auch von Pottevin[10]) bestätigt wurde. Dieses ist aber wiederum von Utz[11]) widerlegt worden, der beim Erhitzen mit Salzsäure Furfurol erhalten hat.

Für die Bruttoformel des Tannins ausschlaggebend sind die Arbeiten von Löwe[12]). Löwe verwendete drei verschiedenartig bereitete und zwar 1. durch Dialyse, 2. durch Aether nach Pelouze und 3. durch Aussalzen mit NaCl gereinigte Präparate. In allen Fällen erhielt er C = 51,6 % und H = 3,7 %, woraufhin er dem Tannin die Formel $C_{28}H_{24}O_{18}$ gab.

Vor kurzem hat Iljin[13]) für fast unter denselben Bedingungen gereinigtes Tannin Durchschnittswerte von C = 54,13 % und H = 3,22 % gefunden. Er schloß daraus, daß dem Tannin die Digallussäure, die C = 52,13 % und H = 3,41 % verlangt, nicht zu Grunde liegen kann.

---

[1]) Robiquet, Ann. Chem. Pharm. **44**, 385 [1839].
[2]) Larocque, Journ. prakt. Chem. **24**, 36 [1841].
[3]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. **81**, 248 [1852] u. Journ. prakt. Chem. **62**, 434 [1854]; vergl. auch Ibid. **59**, 191 [1853].
[4]) Robiquet, Ibid. **62**, 419 [1854].
[5]) Rochleder, Ibid. **68**, 405 [1856].
[6]) Kawalier, Ibid. **73**, 57 [1858].
[7]) Wetherill, Ibid. **42**, 247 [1847].
[8]) Froda, Gazz. chim. ital. **8**, 9. [1878].
[9]) Wehmer u. Tollens, Ann. Chem. Pharm. **243**, 327 [1888].
[10]) Pottevin, Compt. rend. **132**, 704 [1901].
[11]) Utz, Apoth.-Ztg. **20**, 907 [1905].
[12]) Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chem. **12**, 128 [1873].
[13]) Iljin, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **42**, 1731 [1909].

Folgende Befunde anderer Forscher weisen aber darauf hin, daß Iljin fast einzig dasteht; außerdem darf man der Elementaranalyse bei amorphen Produkten wie dem Tannin wenig Wert beilegen, worauf ich [1]) schon früher an anderer Stelle hingedeutet habe.

Berzelius (1827) . . .	C = 51,5	H = 3,8
Pelouze (1834)	C = 51,5	H = 4,1
Liebig (1834)	C = 52,5	H = 4,1
Wetherill (1847) . . .	C = 50,6	H = 3,6
Mulder (1848)	C = 52,8	H = 3,9
v. Bijlert (1848) . . .	C = 51,8	H = 3,7
Strecker (1852) . . .	C = 52,4	H = 3,5
Schiff (1871)	C = 51,7	H = 3,8
Löwe (1872)	C = 51,8	H = 3,7
Gautier (1880)	C = 51,2	H = 3,3
Derselbe (1880) . . .	C = **53,2**	H = 3,0
Walden (1890)	C = 52,27—52,85	H = 3,76—4,33
Trimble (1892) . . .	C = 52,1	H = 3,5
De Graffe (1896) . . .	C = 52,2	H = 3,1
Thoms (1906)	C = 51,94—**55,72**	H = 3,44—4,76
Dekker (1906)	C = 52,3	H = 3,9

Bevor wir hier auf die Konstitutionsformel eingehen, ist es angebracht, noch folgendes über die Chemie des Tannins vorauszuschicken.

Aufspaltung in Gallussäure. Wie schon früher erwähnt, spalten Säuren Tannin in Gallussäure. Dieses wurde von van Tieghem [2]) durch die Beobachtung, daß Penicillium glaucum in ähnlicher Weise wirke, erweitert. Van Tieghem erhielt so aus 48,1 g Tannin 38,5 g Gallussäure, was also 73 % der Theorie entspricht. Im Einklang mit der Annahme von Strecker erklärte van Tieghem diesen Verlust durch die Anwesenheit von Zucker. In noch unveröffentlichten Untersuchungen habe ich gefunden, daß Penicillium glaucum in zuckerfreier Tanninlösung nicht gedeihen kann, was also mit der Annahme, daß van Tieghem ein mit Zucker verunreinigtes Präparat in Händen hatte, gut im Einklange steht. Die Versuche von van Tieghem wurden dann auch von Müntz [3]) bestätigt. Fernbach [4]) isolierte aus Penicillium glaucum, P. candidum, Asper-

[1]) Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **42**, 3552 [1909].

[2]) Van Tieghem, Ann. d. Sciences Nat. V, **8**, 210 [1867] u. Compt. rend. **65**, 1091 [1867].

[3]) Müntz, Compt. rend. **84**, 955 [1877].

[4]) Fernbach, Ibid. **131**, 1215 [1900]; vergl. auch A. Manea, Sur les acides gallotaniques et digallique Thèse, Genève [1904].

gillus glaucus, Muoar racemosus, Rhizopus nigricans, Botrytis cinerea, Phycomyces niteus und Aspergillus niger ein Enzympräparat „Tannase", welches auf Tannin wirksam war. Nach Pottevin[1]) spaltet Aspergillustannase Gallussäure-Gelatineverbindung, ferner auch Salizylsäureester.

Vor kurzem hat Sisley[2]) beim Verseifen mittels alkoholischem Alkali 93,5% Gallussäure aus Tannin, das nach seiner[3]) Methode gereinigt war, erhalten, was er zu Gunsten der Digallussäureformel und der Annahme, daß Tannin kein Glukosid sei, anführt.

Optische Aktivität. Obwohl schon Scheibler[4]) das Tannin als optisch aktiv gekannt zu haben scheint, so kommt die eigentliche Entdeckung der Aktivität des Tannins van Tieghem[5]) zu. Dieser gab für das Tannin ein Drehungsvermögen von $+38{,}1^0$ an. Flawitzky[6]) (ohne daß er die Arbeit van Tieghems gekannt zu haben scheint) fand ca. $+60^0$ für das Tannin. Höhere Werte erhielten Günther[7]) und auch Walden[8]), die darauf hinwiesen, daß das optische Verhalten des Tannins keinesfalls mit der Digallussäureformel im Einklange stehen kann. Eine weitere Untersuchung Flawitzkys[9]) ergab folgende Werte für das Tannin: in Wasser $\alpha_D = +58^0$, in Alkohol $\alpha_D = +22^0$ und in Essigsäure $\alpha_D = +24{,}5^0$. Rosenheim und Schidrowitz[10]) fanden, daß nach verschiedenen Methoden gereinigtes Tannin ein konstantes Drehungsvermögen zeige. Dekker[11]) und auch Nierenstein[12]) konnten diese Beobachtungen für Tanninum levissimum pur. Schering bestätigen. Iljin[13]) fand eine Maximaldrehung von $[\alpha]_{D_{20}} = +74{,}8^0$ für Tannin.

---

[1]) Pottevin, Compt. rend. **132**, 104 [1901].

[2]) Sisley, Bull. Soc. Chim. de France (4) **5**, 727 [1909].

[3]) Derselbe, Bull. Soc. Chim. **17**, 755 [1893].

[4]) Scheibler, Zeitschr. f. Zuckerindustrie **16**, 33 [1866]; vergl. Seyfart, Ibid. **19**, 530 [1869], zitiert nach v. Lipmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **42**, 4678 [1909].

[5]) Van Tieghem, Ann. d. Sciences Nat. V, **8**, 210 [1867]; vergl. Rosenheim, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **42**, 2452 [1909].

[6]) Flawitzky, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **22**, 362 [1890].

[7]) Günther, Ber. d. Pharm. Gesellsch. **2**, 297 [1895].

[8]) Walden, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **30**, 3151 [1897]; **31**, 3167 [1898]; **32**, 1613 [1899].

[9]) Flawitzky, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 748 [1898].

[10]) Rosenheim u. Schidrowitz, Journ. Chem. Soc. **73**, 885 [1898].

[11]) Dekker, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **39**, 2497 [1906].

[12]) Nierenstein, Chem.-Ztg. **33**, 126 [1909].

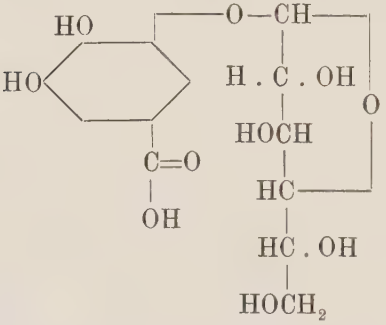
[13]) Iljin, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **42**, 1731 [1909].

Erwähnt sei hier, daß auch andere Gerbstoffe optisch aktiv sind, wie z. B.:

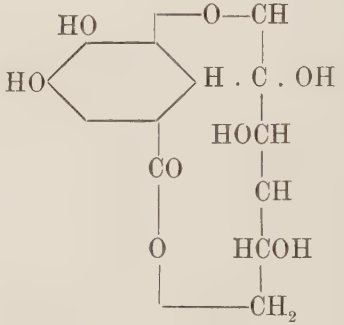
Chebulingerbsäure	$[\alpha]_D = +\ 60{,}5^0$ [Fridolin[1])]
Hammalitannin	$[\alpha]_D = +\ 35{,}4^0$ [Grüttner[2])]
Teegerbsäure	$[\alpha]_D = -177{,}3^0$ [Nanninga[3])]
Quebrachogerbsäure	$[\alpha]_D = +\ 47{,}5^0$ [Nierenstein[4])]
Guaranagerbsäure	$[\alpha]_D = -\ 72{,}4^0$ [Nierenstein[5])]
Polygonum-Bistorta-Gerbsäure	$[\alpha]_D = +139{,}3^0$ [Iljin[6])]
Ellagengerbsäure	$[\alpha]_D = +\ 18{,}02^0$ [Nierenstein[7]]

Das Drehungsvermögen des Tannins wird noch immer verschiedenerseits durch die Anwesenheit von Zucker zu erklären versucht. Von neueren Forschern ist es besonders Feist[8]), der diese Auffassung vertritt. Nach ihm ist Tannin $C_{27}H_{22}O_{17}$ oder $C_{27}H_{24}O_{18}$ eine esterartige Verbindung zweier Gallussäuremoleküle mit einem Molekül der von ihm isolierten Glykogallussäure. Dieser kommt entweder Formel I oder II zu.

I



II



Auch Herzig und Renner[9]) scheinen sich für die Glukosidformel des Tannins auszusprechen.

Dagegen suchen Dekker und Nierenstein den asymmetrischen Kohlenstoff im Tannin. Wir werden auf diese Arbeiten

---

[1]) Fridolin, Pharmaz. Zeitschr. (Rußland) 1884, S. 409.

[2]) Grüttner, Arch. d. Pharmazie **236**, 278 [1898].

[3]) Nanninga, De bestanddeelen van het tee-extract; Verslag omtrent den staat van's Land Plantentium 1904, S. 115.

[4]) Nierenstein, Collegium 1906, S. 142.

[5]) Derselbe, noch nicht veröffentlicht.

[6]) L. F. Iljin, Zur Kenntnis der aktiven Bestandteile von Polygonum Bistorta L. Inaug.-Dissert. St. Petersburg [1905], S. 41. (Russisch.)

[7]) Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **43**, 1270 [1910].

[8]) Feist, Chem.-Ztg. **32**, 918 [1908].

[9]) Herzig u. Renner, Monatshefte f. Chem. **30**, 543 [1909].

später zurückkommen. Erwähnt sei hier, daß Nierenstein[1]) für Tanninum lev. pur. Schering gefunden hat, daß dieses bei vollständiger Abwesenheit von Zucker stark aktiv ist. Zu ähnlicher Ansicht kommt auch Sisley[2]): „Je suis tout absolument d'accord avec Nierenstein pour reconnaître que l'acide gallotannique n'est pas un glucoside."

Beim Acetylieren mittels Essigsäureanhydrid liefert Tannin verschiedene Acetylderivate, von denen das vollständig acetylierte Produkt von besonderem Interesse ist. Dieses kann entweder als ein Pentaacetyl- oder Hexaacetyltannin aufgefaßt werden, was aus den nachfolgenden Daten zu entnehmen ist. In der Diskussion der Tanninformel spielt das sogen. „Acetyltannin" eine große Rolle.

Acetyltannin.

	Schmelzpunkt	Acetylwerte
Schiff[3])	137°	41,2%
Böttinger[4])	—	43,9—44,1%
Trimble[5])	139°	41,4—42,6%
Nierenstein[6]) . . .	129—131°	—
Dekker[7])	129°	44,5%
Nierenstein[8]) . . .	146°	41,7—42,5%

Nimmt man für das Tannin die Bruttoformel $C_{14}H_{11}O_9$ an, so berechnet sich für $C_{14}H_6O_9(CO.CH_3)_5$ 40,11% und für $C_{14}H_5O_8(CO.CH_3)$ 44,41%.

In der Medizin finden Acetylderivate des Tannins Verwendung. Eines dieser Präparate ist das „Tannigen" von Hans Meyer[9]), das ein Gemenge von Mono- und Diacetyltannin darstellt.

---

[1]) Nierenstein, Chem.-Ztg. **33**, 126 [1909].

[2]) Sisley, Bull. de la Soc. chim. de France (4) **5**, 727 [1909].

[3]) Schiff, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **4**, 967 [1871].

[4]) Böttinger, Ibid. **17**, 1503 [1884]. Böttinger acetylierte verschiedene Gerbstoffe und bestimmte die Acetylmengen; er fand für Algorobilla 43,9%, Dividivi 43,2%, Volonea 44,1% und Knoppern 43,8% Acetyl, so daß diese Zahlen nicht direkt als ausschlaggebend betrachtet werden können. Dieselben sind hier angeführt, weil Dekker (Ber. **39**, 2497 [1906]) sie als Beleg für seine Formel ansieht. Diese verlangte Hexa- resp. Heptaacetyl für das Tannin. Außerdem will Löwe (Zeitschr. f. analyt. Chemie **13**, 35 [1875]) die Identität der Knoppern-gerbsäure mit Tannin bewiesen haben.

[5]) Trimble, The Tannins Vol. I, S. 87.

[6]) Nierenstein, Collegium 1905, S. 23.

[7]) Dekker, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 2497 [1906].

[8]) Nierenstein, Ibid. **40**, 916 [1907].

[9]) Hans Meyer, Deutsche med. Wochenschr. 1894, Nr. 31.

Benzoylderivate des Tannins haben Böttinger[1]), Grüttner[2]) und auch Vournassos[3]) dargestellt. Grüttners Werte stimmen wiederum besser auf Hexabenzoyltannin, was Dekker[4]) zu Gunsten seiner Tanninformel anführt. Da aber Grüttner mit Gerbstoff von Hamamelis gearbeitet hat, und da seine Identität mit dem Tannin noch nicht bewiesen ist, so muß dieser Hinweis Dekkers dahingestellt bleiben. Vournassos erhielt beim Benzoylieren des Tannins ein kristallisierendes Pentabenzoyltannin. Dieses ist das einzig bisher beschriebene kristallisierende Produkt des Tannins. Schon an anderer Stelle habe ich[5]) mich bezüglich desselben folgendermaßen ausgedrückt: „Wie weit man dieser Mitteilung Wert beilegen kann, werden weitere Erfahrungen lehren müssen." Auch Dekker[6]) scheint sich skeptisch dieser Publikation gegenüber zu verhalten und hat „fijne naalden" und „uit welke gegevens tot een pentabenzoat besloten werd" mit Fragezeichen versehen. Die Benzoylderivate, die Böttinger, Grüttner, Sisley[7]) und auch Dekker in Händen hatten, waren „gelblich gefärbte amorphe Pulver". Bedauernswert ist es, daß sich die Arbeit von Vournassos in die Literatur einzuschleichen scheint, obwohl man sie auch von anderen Gesichtspunkten aus nicht ernst nehmen kann.

Ein anderes für die Konstitutionsfrage des Tannins bedeutungsvolles Derivat ist das von Herzig[8]) und seinen Mitarbeitern beim Methylieren mit Diazomethan erhaltene „Methylotannin". Dieses Produkt wiederum lieferte Methoxylwerte, die niedriger als das Pentamethoxytannin ausfielen,

$C_{14}H_5O_4(OCH_3)_5$ Ber. 39,54 OCH_3
Gef. 37,39 OCH_3

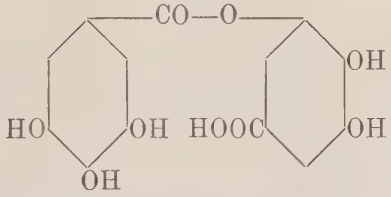
was Herzig als einen Beweis für die Annahme, daß dem Tannin keine Digallussäure zu Grunde liegen kann, anführt. Beim Verseifen mit Alkali liefert „Methylotannin" in überwiegender Menge Tri-

[1]) Böttinger, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **22**, 2709 [1889].
[2]) Grüttner, Arch. d. Pharmazie 1898, S. 278.
[3]) Vournassos, Le Tannin de la noix de galle. [Paris 1903.]
[4]) Dekker, De Looistoffen Vol. II, S. 26 [1908].
[5]) Nierenstein, Darstellung und Nachweis der Gerbstoffe in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Vol. II, S. 1000 [1909].
[6]) Dekker, loc. cit.
[7]) Sisley, zitiert nach Vournassos, Le tannin de la noix de galle, S. 27.
[8]) Herzig u. Tscherne, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **38**, 989 [1905]. — Herzig, Ibid. **41**, 33 [1908]. — Herzig u. Renner, Monatshefte f. Chem. **30**, 543 [1909]. — Dekker, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **39**, 2497 [1906].

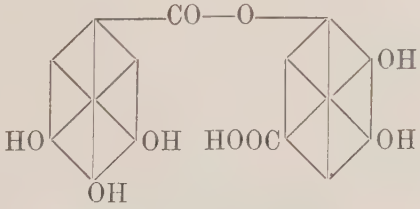
methylgallussäure und wenig Dimethyläther derselben; das Verhältnis ist wie 2 : 4 oder 2 : 3. Doch gestehen Herzig und Renner ein, „daß möglicherweise doch das Verhältnis 1 : 1 besteht“ und „daß der Unterschied auf Rechnung der leichten Zersetzlichkeit der Diäthersäure zu setzen ist“. Weitere Arbeiten über Methylotannin stehen von seiten Herzigs in Aussicht, und es ist zu erhoffen, daß seine eingehenden Studien über das Verhalten des Methylderivates Aufklärung schaffen werden.

Auch Rosenheim[1]) beschrieb ein methyliertes Tannin, das er beim Behandeln mit Dimethylsulfat erhalten hat; seine Werte stimmten auf ein Pentamethoxytannin.

Wir wenden uns jetzt der Konstitutionsformel des Tannins zu. Die älteste aller für das Tannin vorgeschlagenen Formeln ist die Digallussäureformel von Schiff[2])



die zwar öfters angefochten wurde, sich aber dennoch seit 1871 behauptet hat. Augenscheinlich ist der Nachteil derselben, daß sie nicht dem optischen Verhalten des Tannins Ausdruck gibt. Zwar schlug Schiff späterhin nach der Wiederentdeckung der Aktivität des Tannins durch Flawitzky[3]), Walden[4]) u. a. eine Diagonalformel



vor, die aber wiederum nicht annehmbar ist, da bei der Annahme der Diagonalformel für das Benzol nach Claus auch eine Reihe anderer

[1]) Rosenheim, Proc. Chem. Soc. **21**, 157 [1905].

[2]) Schiff, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **4**, 231, 967 [1871]; Ibid. **12**, 33 [1879]; Derselbe, Gazz. chim. ital. **25** (II), 437 [1897].

[3]) Flawitzky, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **22**, 362 [1890]; **30**, 448 [1898].

[4]) Walden, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **30**, 3151 [1897]; **31**, 3167 [1898].

inaktiver Verbindungen asymmetrische Kohlenstoffe enthalten würden. Von großer Bedeutung für die Schiffsche Digallussäureformel ist die Synthese der sogen. α-Digallussäure von Schiff, die zwar mit dem Tannin nicht identisch, sondern nur isomer ist. Die α-Digallussäure wurde von Schiff beim Erhitzen von Gallussäure mit Arsensäure erhalten und ist ein amorphes Pulver, das Gelatine fällt. (Erwähnt sei, daß Geschwender[1]) ein kristallisierendes Acetylderivat der α-Digallussäure beschrieben hat.)

Walden, der das Molekulargewicht des Tannins und der α-Digallussäure bestimmt hat, fand für diese folgende Werte:

Tannin (Schuchardt) . . .	= M.G. 1560
Tannin (Merck)	= M.G. 753
α-Digallussäure	= M.G. 316

Die Bestimmungen wurden in Aceton als Lösungsmittel ausgeführt. Aeltere Molekulargewichtsbestimmungen des Tannins in Wasser stammen von Paternó[2]), der das Molekulargewicht des Tannins = 2643—3700 und der α-Digallussäure = 660 findet. Ssabanejeff[3]) wiederum findet für Tannin in Eisessiglösung 1322. Nach Krafft[4]) kommt dem Tannin in wässeriger Lösung ein Molekulargewicht von 1587—1626 zu.

Außerdem bestimmte Walden auch das Leitvermögen und die Lichtabsorption des Tannins und der α-Digallussäure.

Elektrische Leitfähigkeit.

Tannin	k = 0,0001	α-Digallussäure	k = 0,0012
	k = 0,00007		k = 0,0011
	k = 0,00006		k = 0,0011

Die Bestimmungen wurden für dieselben Verdünnungen ausgeführt. Hieraus schließt Walden, daß das Leitungsvermögen des Tannins k = — und der α-Digallussäure k = 0,0012 sei, und daß das Tannin mit der α-Digallussäure nicht identisch sein kann, welcher Anschauung sich auch Schiff anschloß.

Lichtabsorption.

Daß das Tannin von der α-Digallussäure verschieden ist, ergibt sich ebenfalls nach Walden, wenn man die beiden spektrometrisch vergleicht. Er fand hierbei folgende interessante Werte:

---

[1]) Geschwender, Beiträge zur Gerbstofffrage. Inaug.-Diss. Erlangen [1906].
[2]) Paternó, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 458 [1889].
[3]) Ssabanejeff, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **22**, 104 [1890].
[4]) Krafft, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **32**, 1613 [1899].

Spektralregion	Extinktionskoeffizient der Tanninlösung	der α-Digallussäurelösung
λ = 705—670	0,22915	0,50169
670—640	0,38196	0,60907
640—613	0,55440	0,75697
613—587	0,76701	1,09152
587—567	1,02688	1,69897
567—548	1,32791	2,00000

Des weiteren sei hier auf das Original verwiesen.

Von Interesse sind noch folgende Untersuchungen Waldens, die sich mit dem optischen Verhalten des Tannins befassen. Hierzu verwandte er durch Dialyse[1]) (Alkohol) und nach verschiedenen Methoden gereinigtes Tannin (Schuchardt); wir führen die Endresultate dieser klassischen Untersuchung an und verweisen auf das interessante Original.

Das Ausgangsmaterial drehte das Natriumlicht in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = +67{,}5^0$, auch alle weiteren Werte beziehen sich auf wässerige Lösungen.

Dialyse (Tonzylinder)	Innen	$[\alpha]_D = +52^0$
	Außen	$[\alpha]_D = +42^0$
Dialyse (Pergamentpapier)	Innen	$[\alpha]_D = +68^0$
	Außen	$[\alpha]_D = +21^0$
Reinigungsmethode	C	$[\alpha]_D = +75^0$
„	D	$[\alpha]_D = +69{,}5^0$
„	D	$[\alpha]_D = +59{,}5^0$
„	E	$[\alpha]_D = +75^0$
„	F	$[\alpha]_D = +39^0$

Von neueren Arbeiten auf diesem Gebiete seien diejenigen von Paternó[2]) und Biginelli[3]) erwähnt. Das Molekulargewicht des Tannins nach Paterno ist in wässeriger Lösung, in der das Tannin als Kolloid vorliegt, ca. 3500, dagegen in Eisessig und Alkohol normal 322, entsprechend der Digallussäureformel $C_{14}H_{10}O_9$. v. Schroeder[4]), der die Adsorption des Tannins durch Kohle und Tonerde studiert hat, kommt hierbei zur Ansicht, daß wir das Tannin in

---

[1]) Vergl. auch Neuner u. Stiasny, „Ueber das Diffusionsvermögen vegetabilischer Gerbstoffe". Collegium **1910**, S. 129.

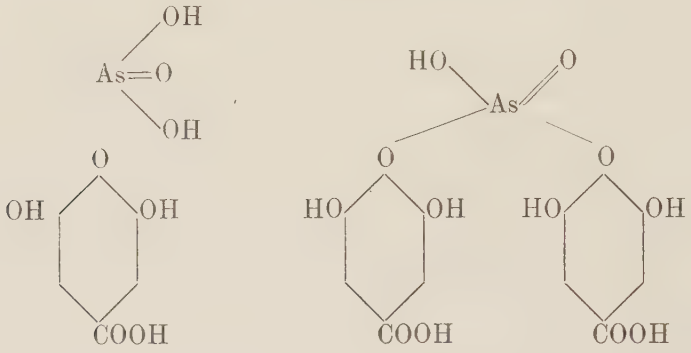
[2]) Paternó, vergl. v. Schroeder, Zur Kenntnis des Gerbprozesses. Dresden [1909].

[3]) Biginelli, Gazz. chim. Ital. **39** (II), 268 [1909].

[4]) v. Schroeder, Zur Kenntnis des Gerbprozesses. Dresden [1909].

Wasser als Kolloid betrachten müssen; dagegen folgt das Tannin in alkoholischer Lösung dem allgemeinen Adsorptionsgesetz.

Obwohl die oben angeführten Beobachtungen die Annahme einer Digallussäure mehr oder weniger plausibel machen, scheint die vor kurzem erschienene Publikation von Biginelli ihr die Existenz abzusprechen. Biginelli erhielt nämlich beim Erhitzen von Gallussäure und Arsensäure die arsenhaltigen Verbindungen



Hierzu sei aber bemerkt, daß Verfasser, der α-Digallussäure einigemal der Zinkstaubdestillation unterworfen hat, niemals den wohlbekannten Geruch von Arsenwasserstoff beobachten konnte. Jedenfalls ist die Arbeit von Biginelli bei weitem noch nicht ausschlaggebend.

So fand z. B. Walden[1]), der die α-Digallussäure dargestellt, daß „nach 4—5mal wiederholter Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff in der Digallussäure nur noch ganz minimale Spuren von Arsen[2]) nachweisbar waren". Die Elementaranalyse der so dargestellten α-Digallussäure und des durch Lösen in Amylalkohol und Fällen mit Aether gereinigten Tannins ergab

$C_{14}H_{10}O_9$	Ber.	C 52,17		H 3,11	
(Digallussäure)	Gef.	C 52,27,	52,87	H 4,33,	3,76
(Tannin)	„	C 52,51,	51,85	H 3,95,	3,59

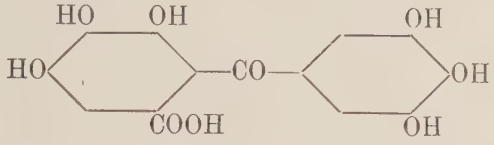
Leider führt Biginelli für seine Digallussäuren nur den Arsengehalt an, was insofern zu bedauern ist, als hierdurch die Diskussion keinesfalls gefördert wird.

---

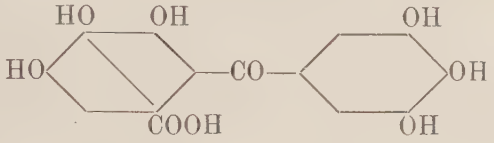
[1]) Walden, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **31**, 3168 [1898].

[2]) Bezüglich des Arsengehaltes der α-Digallussäure vergl. auch Iljin, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **38**, 921 [1906].

Neben der Digallussäureformel kommt auch die sogen. Ketontanninformel in Betracht



Sie wurde von Böttinger[1]), der beim Erhitzen von Gallussäureäthylester mit Brenztraubensäure und Schwefelsäure die sogen. β-Digallussäure erhalten hat, vorgeschlagen. Schiff, der dieser Formel beipflichtete, drückte auch in ihr das optische Verhalten des Tannins durch Annahme der Diogonalformel aus



Aehnliche Formeln sind auch für eine Reihe anderer Gerbstoffe empfohlen worden, so z. B. für die Eichenrindengerbsäure [Etti[2])]. Zu Gunsten einer Ketongruppe im Tannin sprechen das Auftreten von Diphenylmethan bei der Zinkstaubdestillation [Nierenstein[3])] und die Bildung von Phenylhydrazinderivaten [Böttinger[4]), Nierenstein[5]) und Iljin[6])]. Nach Nierenstein handelt es sich wahrscheinlich um das Gallal-phenylhydrazon; er denkt sich den Gallusaldehyd aus dem Leukotannin entstanden.

$C_{13}H_{12}O_3N_2$	Ber. C 63,93	H 4,91	N 11,48
	Gef. C 64,52	H 5,27	N 12,34

König und v. Kostanecki[7]) machten den für die Chemie der Gerbstoffe sehr wertvollen Hinweis, die Konstitution derselben möglicherweise in den Leukoverbindungen von Oxyketonen zu suchen. Sie

---

[1]) Böttinger, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17**, 1476 [1884].

[2]) Etti, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien **81** (II), 495 [1880]; Monatsh. f. Chem. **1**, 262 [1881]; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17**, 1820 [1884]; Monatsb. f. Chem. **10**, 647 [1889].

[3]) Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **38**, 3641 [1905].

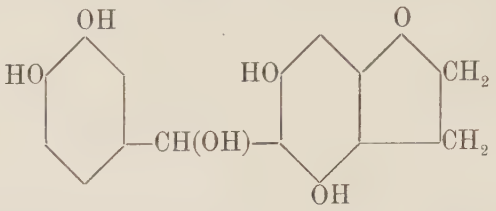
[4]) Böttinger, Ibid. **17**, 1476 [1884].

[5]) Nierenstein, Ibid. **42**, 3552 [1909].

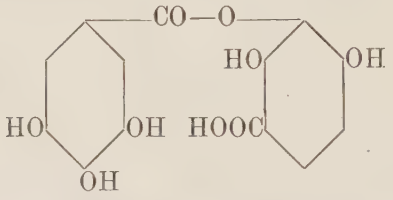
[6]) Iljin, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **39**, 470 [1908]; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **42**, 1731 [1909].

[7]) König u. v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **39**, 4027 [1906].

kamen zu dieser Ansicht durch das Katechin, dem bekanntlich nach v. Kostanecki folgende Konstitution zukommt:



Vournassos[1]) wiederum spricht sich zu Gunsten der Digallussäureformel aus. Doch faßt er das Tannin als



auf. Die Beweisführung für diese Formel ist aber nicht genügend ausschlaggebend und sei hier auf das Original verwiesen.

Während also einerseits von einer Digallussäureformel für das Tannin, wobei seine Aktivität durch die Anwesenheit von Zucker erklärt wird, gesprochen wurde, machten sich Stimmen wie diejenigen von Kunz-Krause[2]), Thoms[3]), Körner[4]) u. a. geltend, die diese Auffassung als unberechtigt ansahen. So stellte Thoms im Jahre 1905 die kategorische Behauptung auf, „daß Tannin dem Ausdruck $C_{14}H_{10}O_9$ sicher nicht entspricht".

Im selben Jahre resümierte Nierenstein[5]) unsere Kenntnis der Konstitutionsformel des Tannins: „Das Tannin wird einstweilen noch immer meist als Digallussäure betrachtet. Gegen diese Formel wird sein hohes Molekulargewicht und Drehungsvermögen angeführt." — „Dagegen sprechen für die Auffassung des Tannins als Digallussäure:

---

[1]) Vournassos, Le Tannin de la noix de galle. Sa constitution. Thèse. Paris [1903].

[2]) Kunz-Krause, Apoth.-Ztg. **37**, 734 [1897]; Arch. d. Pharmazie **237**, 256 [1904]; Derselbe u. P. Scheele, Ibid. **237**, 257 [1904]; Derselbe u. Richter, Ibid. **245**, 28 [1907].

[3]) Thoms, Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. **11**, 345 [1905].

[4]) Körner, Deutsche Gerberzeitung **47**, 115 [1904].

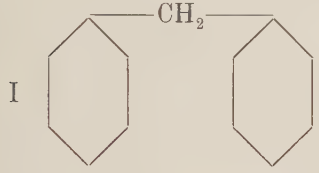
[5]) Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **38**, 3641 [1905].

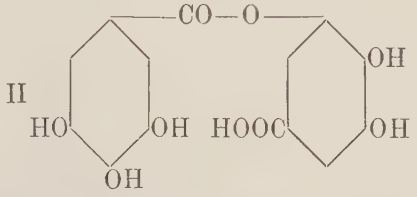
1. Der Zerfall des Tannins in Gallussäure.

2. Der Zerfall des Herzig-Tscherneschen Methylotannins in Dimethyl- und Trimethyläther der Gallussäure.

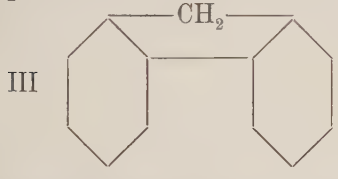
3. Das Auftreten von Diphenylmethan bei der Zinkstaubdestillation."

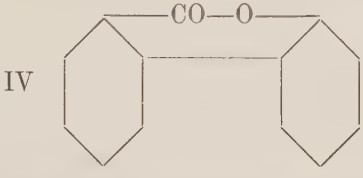
Das Entstehen von Diphenylmethan I aus Digallussäure II





vergleicht er mit der Bildung von Fluoren III aus Verbindungen vom Typus IV





und sieht hierin also eine weitere Stütze für die Digallussäureformel.

Erwähnt sei, daß Dekker[1]) diese Beobachtung Nierensteins allem Anschein nach nicht bestätigen konnte: „Mij gelukte het niet, deze stof (diphenylmethaan) aan te toonen." Er erhielt ein kristallinisches Produkt „dat ner resublimatie smolt bij 70—71° (sm. p. diphenyl 71°)".

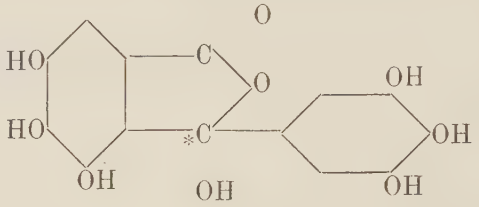
Nach dem Erscheinen der Dekkerschen Publikation hat Verfasser 2mal je 150 g Tannin der Zinkstaubdestillation unterworfen und dabei jedesmal Diphenylmethan erhalten. In diesen beiden Fällen, wie auch in dem früher mitgeteilten, wurde das Diphenylmethan elementar-analytisch identifiziert.

Dem nächstfolgenden Jahre (1906) verdanken wir eine der bedeutendsten Untersuchungen auf diesem Gebiete und zwar die Publikation Dekkers[2]). Nach ihm muß die optische Aktivität in der Tanninformel Ausdruck finden. Diese Konstitutionsformel muß 1. der empirischen Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_9$ entsprechen, 2. die beinahe völlige Hydrolyse in Gallussäure, 3. das Auftreten von Diphenylmethan und 4. die elektrische Nichtleitfähigkeit erklären. Außerdem

[1]) Dekker, De Looistoffen Bd. II, S. 30 [1908].

[2]) Dekker, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **34**, 2497 [1906].

dürfte diese Formel keine freie Karboxylgruppe enthalten, was mit den Beobachtungen Böttingers bezüglich des Benzoyltannins im Einklange stehen würde. Dekker schlug eine Reihe von Formeln vor und entschloß sich für seine Phthalsäureanhydridformel



Dekker arbeitete so, daß er Tanninum levissimum purissimum Schering, das eine optische Aktivität von $[\alpha]_D = 65^0$ hatte, mit 10prozentiger Schwefelsäure am Rückflußkühler kochte und nach verschiedenen Intervallen polarisierte und die gebildete Gallussäure titrimetrisch mittels Kaliumpermanganat bestimmte. [1 mg Gallussäure reduziert 2,93 ccm, 1 mg Tannin 1,66 ccm Permanganat[1]).] Er stellte folgende Werte fest:

Zeit	Drehung	Verändertes Tannin
1 Stunde	$[\alpha]_D = 22^0$	48,7 %
2 Stunden	$[\alpha]_D = 7^0$	26,6 %
6 Stunden	$[\alpha]_D = 6^0$	26 %

Hieraus folgert er, „daß bei der Hydrolyse einer Tanninlösung die optische Aktivität verringert wird und die Menge der abgespaltenen Gallussäure zunimmt". Des weiteren weist Dekker darauf hin, daß beim Acetylieren von Tannin „eine nicht unbeträchtliche Menge Triacetylgallussäure" erhalten wird. Dekker vertritt bekanntlich die Ansicht, daß das Tannin mindestens sechs acetylierbare Hydroxyle enthält.

Für seine Triacetylgallussäure gibt Dekker den Schmelzpunkt 151° an, während Triacetylgallussäure nicht bei 151°, nach Sisley[2]), sondern bei 165—166° [Schiff[3]), Böttinger[4]), Nierenstein[5])] schmilzt. Es ist daher leicht möglich, daß Dekker teilweise acetylierte Gallussäure in Händen gehabt hat.

---

[1]) Nach Heinemann (Pharm. Zentralbl. **1900**, S. 265) gebraucht Tannin nach einigem Kochen mit Wasser 10 % mehr $KMnO_4$ als vor dem Verseifen. Dieses deckt sich mit der angeführten Beobachtung Dekkers.

[2]) Sisley, Bull. de la Soc. chim. de Paris **11**, 1503 [1884].

[3]) Schiff, Ann. d. Chem. **163**, 210 [1870].

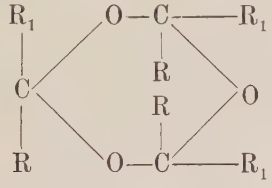
[4]) Böttinger, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17**, 1503 [1884].

[5]) Nierenstein, Ibid. **40**, 917 [1907].

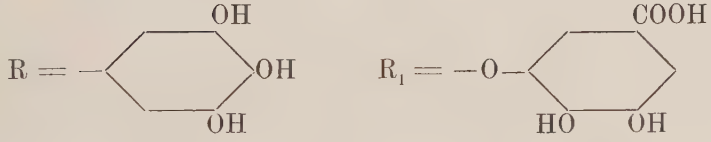
Nierenstein[1]) hat gegen diese Formel eine Reihe von Einwänden vorgebracht, die darauf hinausgehen, daß Dekkers Konstitutionsformel sieben freie Hydroxyle enthält, während Dekker sechs, Nierenstein fünf und Herzig wahrscheinlich noch weniger als fünf Hydroxyle nachgewiesen haben. Außerdem müßte dem Tannin tinktorelles Vermögen zukommen, was bekanntlich nicht der Fall ist. Sieht man aber von diesen Nachteilen der Dekkerschen Formel ab, so kann man nicht umhin, in dieser die ersten Versuche einer rationellen Formel für das Tannin zu sehen.

Glücksmann[2]) sieht in der Dekkerschen Formel eine Erklärung für das Verhalten des Tannins beim Titrieren mit Alkalien und spricht sich zu Gunsten dieser Konstitutionsformel aus.

Eine etwas phantastische Tanninformel schlug Lloyd[3]) vor. Er schloß aus Molekulargewichtsbestimmungen des Pentaacetylderivates in verschiedenen Lösungsmitteln, daß Gallusgerbsäure aus drei zu einem Sechselementring vereinigten Digallusgruppen besteht:



worin



ist. Nach dieser Formel, welche die optische Aktivität zum Ausdruck bringt, sollte man auch eine inaktive cis-Form erwarten.

Iljin[4]), der zwei Phenylhydrazinderivate $C_{74}H_{58}N_6O_{30}$ und $C_{98}H_{82}N_{14}O_{26}$ aus dem Tannin erhalten hat, stellt für dieses auf

---

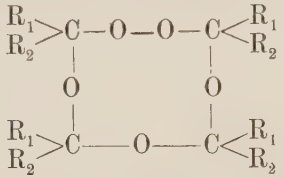
[1]) Nierenstein, Chem.-Ztg. **31**, 880 [1906]; vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **40**, 917 [1907].

[2]) Glücksmann, Collegium **1907**, S. 282. Bezüglich des Verhaltens von Tannin und auch der α-Digallussäure beim Titrieren vergl. Walden, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **31**, 3167 [1898], Dekker, Ibid. **34**, 2497 [1906] und auch Thoms, Pharm. Praxis **1903**, S. 241.

[3]) Lloyd, Chemical News **97**, 133 [1908].

[4]) Iljin, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **39**, 470 [1908]; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **42**, 1731 [1909].

Grund verschiedener Verbrennungen die Bruttoformel $C_{56}H_{40}O_{33}$ auf und gibt dem Tannin folgende Konstitution:



worin $R_1 = -CO \cdot C_6H_2(OH)_3$ und $R_2 = -C_6H_2(OH)_3$ ist.

Für das nach verschiedenen Methoden gereinigte Tannin erhielt Iljin folgende Werte:

1. Dialyse	C = 53,90	H = 3,22	$[\alpha]_D = +65,8^0$
2. Amylalkoholfällung .	C = 54,64	H = 3,65	$[\alpha]_D = +67,8^0$
3. Chlornatriumfällung .	C = 54,11	H = 3,29	$[\alpha]_D = +64,9^0$
4. Aetherfällung . . .	C = 54,36	H = 3,36	$[\alpha]_D = +70,9^0$
5. Chloroformfällung . .	C = 54,00	H = 3,26	$[\alpha]_D = +74,8^0$

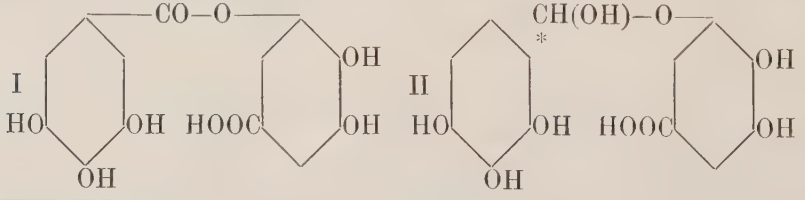
Bei der Reduktion des Tannins mittels Zinkstaub isolierte Iljin[1]) ein Reduktionsprodukt $C_{56}H_{48}O_{34}$, das er anfänglich für das Leukotannin von Nierenstein hielt, doch kam er späterhin von dieser Ansicht ab. Da das von ihm erhaltene Produkt amorph ist, so bedarf diese Frage einer weiteren Entscheidung, wenigstens spricht die Elementaranalyse zu Gunsten des Leukotannins.

$C_{56}H_{48}O_{34}$	Ber.	C = 53,14	H = 3,82			
$C_{14}H_{12}O_9$	„	C = 52,13	H = 3,41			
	Gef.	C = 52,91	52,91	53,02	53,07	52,83
	„	H = 3,51	3,60	3,54	3,51	3,50

Das Produkt ist optisch aktiv $[\alpha]_D^{18,4} = +24,2^0$.

Nach Herzig und Renner[2]) dagegen soll sich „Methylotannin“ weder bei der gewöhnlichen noch bei der reduzierenden Acetylierung verändern lassen.

Nierenstein[3]) sieht das Tannin als ein Gemenge von Digallussäure I und Leukotannin II an



[1]) Iljin, Journ. f. prakt. Chem. **80** (II), 332 [1909]; **81** (II), 327 [1910].

[2]) Herzig u. Renner, Monatshefte f. Chem. **30**, 543 [1909].

[3]) Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **38**, 3641 [1905]; **40**, 917 [1907]; **41**, 77, 3015 [1908]; **42**, 1122, 3552 [1909]; **43**, 628 [1910]; Chem.-Ztg. **31**, 72 [1907]; **34**, 15 [1909].

Die Anwesenheit von Leukotannin im Tanningemenge erklärt das optische Verhalten des Tannins. Diese Ansicht Nierensteins beruht auf der von ihm gemachten Beobachtung, daß Acetyltannin vom Schmelzpunkt 146° durch fraktionierte Fällung in Pentaacetyltannin, Schmelzpunkt 203—206°, und Pentaacetylleukotannin, Schmelzpunkt 166°, aufgelöst werden kann. Beim Acetylieren des Pentaacetylleukotannins mit Acetylchlorid bildet dieses ein Hexaacetylderivat vom Schmelzpunkt 159°. Spätere Untersuchungen Nierensteins zeigten, daß das Pentaacetylderivat der Digallussäure bei der Reduktion mit Zinkstaub und weiteren Acetylierung in das Hexaacetylleukotannin übergeht. Die getrennte Untersuchung der beiden Bestandteile ergab für die Digallussäurekomponente, daß diese bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat und Schwefelsäure Ellagsäure bildet. Wiederum konnte ein stufenweiser Uebergang bei der Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd festgestellt werden. Hier verlief die Reaktion über Luteosäure zur Ellagsäure. Außerdem wurde nachgewiesen, daß das Digallid des Tannins bei der Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd Ellagsäure bildete. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure lieferte die Pentaacetyldigallussäure glatt Gallussäure.

Die Leukotanninkomponente gab bei der Hydrolyse Gallusaldehyd und bei der Oxydation ein noch nicht definiertes Produkt, das Purpurotannin genannt wurde. Dem Purpurotannin liegt das Naphthalin als Muttersubstanz zu Grunde. Umstehende graphische Zusammenstellung gibt die Nierensteinschen Arbeiten in übersichtlicher Form.

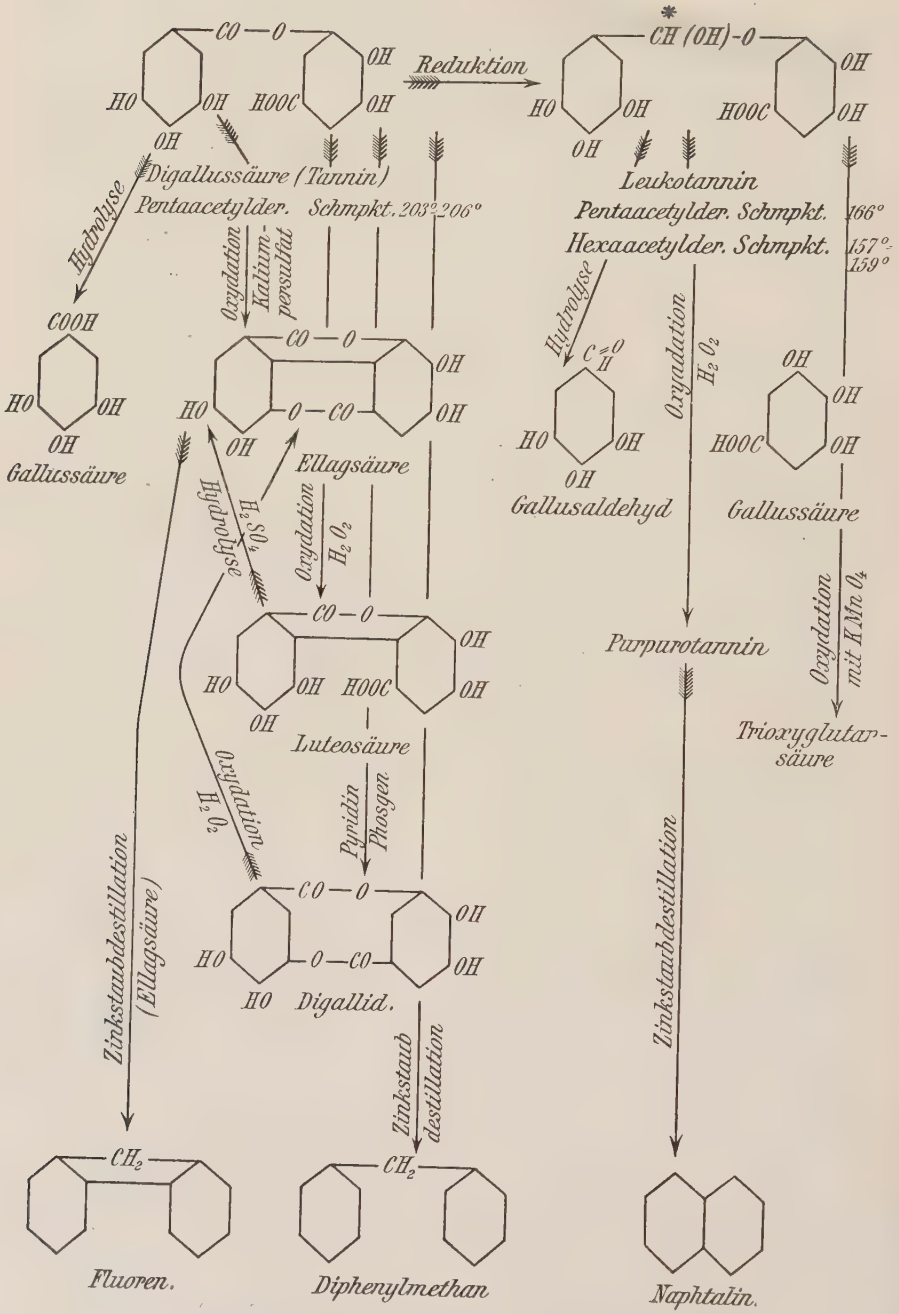
Vor kurzem gelang es Nierenstein[1]) über Karboäthoxytannin und Verseifen desselben die **inaktive** Digallussäure aus dem Tannin in schönen Kristallen zu erhalten und die Pentaacetyldigallussäure durch reduzierende Acetylierung in das racemische Hexaacetylleukotannin überzuführen. Das racemische Hexaacetylleukotannin ließ sich über das Strychninsalz in die beiden aktiven Komponenten spalten. Hierdurch wäre also die Anwesenheit von Digallussäure und Leukotannin für das Tanninum lev. pur. Schering, mit dem Nierenstein gearbeitet hat, allem Anscheine nach bewiesen.

Einen weiteren Beweis für die Anwesenheit von Digallussäure im Tanningemenge sehen Francis und Nierenstein[2]) in dem Auftreten von Triacetylgalloylsäurenitril und Diacetylbenzoylgallussäure

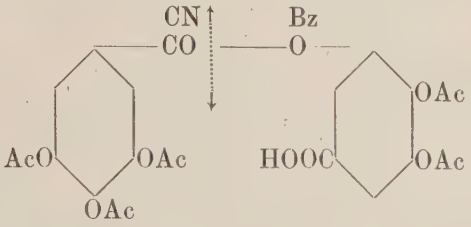
---

[1]) Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **43**, 628 [1910].

[2]) Francis u. Nierenstein, noch nicht veröffentlicht.

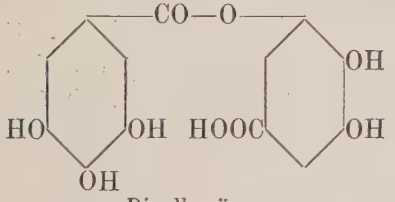

Reduktion
Digallussäure (Tannin)
Pentaacetylder. Schmpkt. 203°–206°
Hydrolyse
Oxydation Kalium-persulfat
Leukotannin
Pentaacetylder. Schmpkt. 166°
Hexaacetylder. Schmpkt. 157°–159°
Hydrolyse
Oxydation H2O2
Gallussäure
Ellagsäure
Hydrolyse H2SO4
Oxydation H2O2
Gallusaldehyd
Gallussäure
Oxydation mit KMnO4
Purpurotannin
Trioxyglutarsäure
Luteosäure
Oxydation H2O2
Pyridin Phosgen
Digallid.
Zinkstaubdestillation (Ellagsäure)
Zinkstaubdestillation
Zinkstaubdestillation
Fluoren.
Diphenylmethan
Naphtalin.

beim Behandeln von Pentaacetyltannin mit Benzoylchlorid und cyansaurem Kalium nach Francis und Davis[1]):

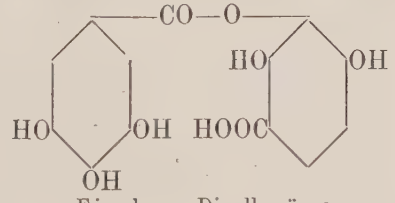


Diese Aufspaltung scheint für Verbindungen vom Typus R.CO.O.R_1 mit einem negativ gebundenen Kern von fast allgemeiner Natur zu sein. In der Digallussäure sind bekanntlich die beiden Gallussäurereste locker gebunden.

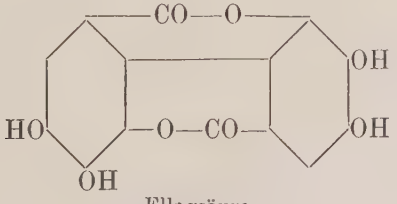
Versuche über Synthesen der Digallussäure liegen neben der α-Digallussäure auch von Böttinger[2]) und E. Fischer[3]) vor. Böttingers Digallussäure, auch β-Digallussäure genannt, $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$ soll ein Ketonderivat sein und ein Pentaacetylderivat liefern. Fischer erhielt seine Digallussäure $C_{11}H_{10}O_9 + C_7H_6O_5$ (?) beim Kuppeln von Trikarbomethoxygalloylchlorid und Dikarbomethoxygallussäure. Sie ist wahrscheinlich eine isomere Digallussäure (Schmelzpunkt 275—280°, Nierensteins[4]) Digallussäure Schmelzpunkt 268 bis 270°); außerdem liefert sie nach den Beobachtungen von Nierenstein bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd keine Ellagsäure.



Digallussäure.



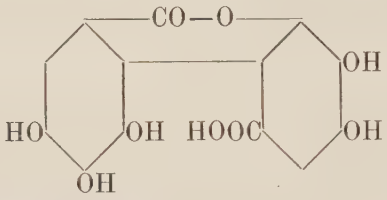
Fischers Digallussäure.



Ellagsäure.

[1]) Francis u. Davis, Journ. chem. soc. **45**, 1403 [1909].
[2]) Böttinger, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17**, 1476 [1884].
[3]) E. Fischer, Ibid. **41**, 2875 [1908].
[4]) Nierenstein, Ibid. **43**, 628 [1910].

Der Uebergang von Digallussäure in Ellagsäure ist auch vom pflanzenphysiologischen Standpunkte von Interesse, da hierdurch mehr oder weniger der Mechanismus der „Blume"-Bildung Aufklärung findet. Die Pflanze greift nämlich, um sich von den giftigen in Wasser löslichen Phenolen und aromatischen Oxykarbonsäuren zu befreien, einerseits zu Oxydationsvorgängen, wobei Produkte wie die Ellagsäure, Phlobaphene u. s. w. entstehen, anderseits zu Kondensationsvorgängen resp. Korkbildung. Daß die „Blume"-Bildung auf einem Oxydationsprozeß beruht, wird dadurch bewiesen, daß es Nierenstein[1]) gelungen ist, neben Tannin und Ellagsäure Luteosäure



das von ihm bei der Oxydation von Tannin mittels Wasserstoffsuperoxyd erhaltene intermediäre Produkt, auch im Pflanzenreiche nachzuweisen. Die Bildung von Ellagsäure aus Tannin wurde allem Anscheine nach zuerst von Zöllfel[2]) beobachtet, dann von Nierenstein[3]), Herzig und v. Broneck[4]) sowie Sisley[5]) bestätigt. Herzig und v. Broneck weisen darauf hin, daß, während Gallussäure bei ihrer Arbeitsmethode (Ammoniak und Luft) keine, der Gallussäuremethylester ähnlich dem Tannin Ellagsäure liefert. Sie kommen hierbei zur Ansicht: „daß durch die Anwesenheit der Karboxylgruppe die Oxydation derart modifiziert wird, daß es nicht zur Bildung von Diphenylderivaten kommt." Dieses steht wiederum gut im Einklang mit der Digallussäureformel.

Nierenstein[6]), dem erst vor kurzem die Reindarstellung der Ellagengerbsäure gelungen ist, weist darauf hin, daß in den Myrobalanen dieselbe neben dem Tanninglukosid, Tannin, Luteosäure und Ellagsäure vorkommt; er denkt sich daher die „Blume"-Bildung folgendermaßen:

---

[1]) Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **42**, 353 [1909].
[2]) Zöllfel, Arch. d. Pharm. **230**, 113 [1891].
[3]) Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **41**, 77, 3015 [1908].
[4]) Herzig u. v. Broneck, Monatsh. f. Chem. **29**, 281 [1908].
[5]) Sisley, Bull. de la Soc. chim. de France (4) **5**, 727 [1909].
[6]) Nierenstein, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **43**, 1269 [1910].

		Tanninglukosid	→ Ellagengerbsäure
		↓	↓
Korkbildung	←	Tannin	Luteosäure
		↓	↓
		Luteosäure	→ Ellagsäure

Demgemäß handelt es sich bei der „Blume"-Bildung um Oxydationsvorgänge, die von einer Zuckerabspaltung begleitet sind.

Was die Verwendung der Gerbstoffe im Verkorkungsprozeß der Pflanze anbetrifft, so wurde sie zuerst von Drabble und Nierenstein[1]) beobachtet, und dieser Vorgang ist vor kurzem auch von van Wisselingh[2]) bestätigt worden. Letzterer konnte in vivo feststellen, daß bei Spirogyra der Gerbstoff für die Bildung der Zellwand eine wichtige Rolle spielt.

Versuche von Synthesen der Gerbstoffe.

Ueber die Synthesen der Digallussäure von Schiff, Böttinger und auch E. Fischer haben wir beim Tannin gesprochen. Nach derselben Methode hat Schiff[3]) eine Reihe anderer gerbstoffartiger Verbindungen, wie die Diprotokatechusäure, gerbsaure und geschwefelte Gerbsäuren, aus Phlorogluzin dargestellt. Außerdem erhielt Schiff[4]) beim Behandeln von p-Oxybenzoesäure mit Phosphoroxychlorid ein Tetra-p-oxybenzoid. Klepl[5]) beschrieb drei verschiedene Anhydride der p-Oxybenzoesäure und zwar die p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure, die Di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure und das Paraoxybenzid $(C_2H_4O_2)_x$.

Wie auf anderen Gebieten, so auch hier ist es E. Fischer[6]), der Licht in dieses verwickelte Problem zu bringen scheint. Dank seinen Methoden, die ihm so hilfreich bei seinen Arbeiten über die Chemie der Proteine und Polypeptide zur Seite standen, ist es ihm und seinen Mitarbeitern gelungen, die unten angeführten Depside — diese Bezeichnung wurde von Fischer von dem griechischen δεψειν = gerben gewählt — synthetisch zu erhalten. Diese Nomenklatur ist

[1]) Drabble u. Nierenstein, Biochem. Journ. **2**, 96 [1907].

[2]) van Wisselingh, Wis. en Natk. Afd. **18**, 680 [1910].

[3]) Schiff, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **5**, 26 [1873]; Ann. d. Chem. **29**, 95 [1874]; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **15**, 2588 [1882]; Gazz. chim. Ital. **17**, 552 [1887]; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **24**, 721 [1892]; Gazz. chim. Ital. **25**, 437 [1897].

[4]) Derselbe, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **15**, 2588 [1882].

[5]) Klepl, Journ. f. prakt. Chem. (2) **28**, 193 [1883].

[6]) E. Fischer u. Mitarbeiter, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **41**, 2875 [1908]; **42**, 215, 1015 [1909]; Ann. d. Chem. **372**, 32 [1910].

derjenigen der Polysaccharide und Polypeptide nachgebildet, indem man je nach der Zahl der Phenolkarbonsäuren, die im Molekül enthalten sind, Di-, Tri-, Tetradepside u. s. w. unterscheidet.

Der Gedankengang bei der Synthese von Depsiden ist der folgende: Kuppelt man die Chloride der Karbomethoxy- (resp. Karboäthoxy-) -phenolkarbonsäuren mit den Natriumsalzen der Phenolkarbonsäuren, so entstehen hierbei esterartige Produkte:

$$C_2H_5OO \cdot C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl + NaO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$
$$= C_2H_5OO \cdot C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$

Diese Verbindungen gehen dann bei vorsichtigem Verseifen in die entsprechenden Oxyderivate

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$

über. Diese Methode hat, wie Fischer und Freudenberg[1]) gezeigt haben, folgende Vorzüge:

1. Die Synthese verläuft bei niedriger Temperatur, wo Verschiebungen im Molekül unwahrscheinlich sind.

2. Die Zusammensetzung der Produkte wird durch die als Zwischenkörper entstehenden Karboalkyloxyderivate kontrolliert.

3. Aus der Synthese ergibt sich mit größerer Sicherheit die Struktur der Verbindung.

4. Die Körper sind leicht zu reinigen.

Fischers Depside.

$OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$
p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure.

$(OH)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$
Galloyl-p-oxybenzoesäure.

$(OH)_2 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$
Protokatechuyl-p-oxybenzoesäure.

$OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$
Di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure.

$OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$
Tri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure.

$OH \cdot C_6H_3 \cdot (OCH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$
Vanniloyl-p-oxybenzoesäure.

$OH \cdot C_6H_3 \cdot (OCH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$
Vanniloyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure.

[1]) Fischer u. Freudenberg, Ann. d. Chem. **372**, 32 [1909].

$OH . C_6H_3 . (OCH_3) . CO . O . C_6H_4 . CO . O . C_6H_4 . CO . O . C_6H_4 . COOH$

Vanniloyl-di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure.

$OH . C_6H_3 . (OCH_3) . CO . O . C_6H_3 . (OCH_3) . COOH$

Vanniloyl-Vannilin.

Fischer und Freudenberg weisen darauf hin, daß die Polydepside die aromatischen Analogen der Anhydride hochmolekularer Oxysäuren (Oxypalmitinsäure, Oxylaurinsäure) sind. Solche Anhydride wurden vor kurzem von Bougault und Bourdier[1]) im Wachse der Koniferen nachgewiesen und als „Etholide" bezeichnet. Die Analogie zwischen den Polypeptiden, Polydepsiden und Polyetholiden — um auch hier die Emil Fischersche Nomenklatur einzuführen — ist eine auffallende und vom biochemischen Standpunkt zum Denken anregende, besonders wenn man auch die Polysaccharide in diesen Gedankenkreis zieht. Warum die Natur zum Aufbau komplizierter Ketten greift, müssen weitere biochemische Forschungen lehren, einstweilen kann man aber nicht umhin, diesen Vorgang als einen Entgiftungsmechanismus im lebenden Organismus anzusehen. Eine solche Hypothese erklärt unter anderem die Funktion der Gerbstoffe in der Pflanze[2]). Denkt man sich z. B. die Phenole aus den betreffenden Zuckerarten durch Oxydation entstanden[3]), so kann man sich eine Herabsetzung ihrer Giftigkeit durch Eintritt des Kohlensäurerestes (wie es im tierischen Organismus der Fall ist) und Verkuppelung untereinander — Depsidbildung — leicht vorstellen. Die so entstandenen Depside würden dann weiterhin als Vehikel des Zuckers fungieren (hierdurch wird infolge der Zunahme der transportationsfähigen Hydroxyle an molekularer Energie gespart), die „wandernden" Gerbstoffe befördert[4]) und nach erfolgter Zuckerablagerung durch Oxydation als Phlobaphene und Ellagsäure oder durch Kondensationsvorgänge während der Korkbildung aus dem pflanzlichen Organismus eliminiert werden. Schematisch ausgedrückt würde der Gerbstoffphysiologie folgendes Bild zukommen: Zucker → Phenol → Phenolkarbonsäure → Depsid → wanderndes Depsidglukosid → freies Depsid → Phlobaphen, Ellagsäure und Kork. Hieran

---

[1]) Bougault u. Bourdier, Compt. rend. **147** (II), 1311 [1908].

[2]) Eine Zusammenstellung der verschiedenen Theorien der Physiologie der Gerbstoffe gibt meine Publikation „Die Gerbstoffe" in Abderhaldens Biochemischem Handlexikon.

[3]) Vergl. G. Mielke, Ueber die Stellung der Gerbstoffe im Stoffwechsel der Pflanze. Hamburg [1893].

[4]) Vergl. G. Kraus, Grundlinien zu einer Physiologie des Gerbstoffes. Leipzig [1889].

schließen sich die auf S. 224 und 273 entwickelten Theorien der Phlobaphen- und Blumebildung.

Zum Schluß sei nochmals auf das öfters zitierte Werk von J. Dekker[1]) verwiesen.

In dieser Abhandlung habe ich mich bemüht, unsere Kenntnis von den Gerbstoffen zu schildern; es konnten natürlich in diesem Rahmen nicht alle Beobachtungen und Gerbstoffe Erwähnung finden. Als ergänzender Hinweis seien noch meine beiden Publikationen: „Darstellung und Nachweis der Gerbstoffe“ [2]) und „Die Gerbstoffe“ [3]) erwähnt.

---

[1]) J. Dekker, De Looistoffen [Amsterdam 1906 u. 1908].

[2]) Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Bd. II, S. 996.

[3]) Abderhaldens Biochemisches Handlexikon.

Die Lösungstheorien
in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge.

Von

Prof. Dr. P. Walden, Riga.

„Toute science physique est nécessairement formée de trois choses: la série des faits qui constituent la science; les idées qui les rappellent; les mots qui les expriment. Le mot doit faire naître l'idée; l'idée doit peindre le fait: ce sont trois empreintes d'un même cachet."

Lavoisier, Traité élémentaire de Chimie. (1789.)

„Die einzig richtige Weise, die Theorie der Wissenschaft zu ergründen, wird, wie seither, auch künftig diejenige bleiben, wo man alle zur Erklärung der Erscheinungen tauglichen Hülfsmittel aufsucht und ihre Wahrscheinlichkeiten gegen einander abwägt, niemals aber die Ueberzeugung faßt, daß eine, selbst wahrscheinliche, Erklärung gerade die richtige sey."

J. J. Berzelius, Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Electricität. (1820.)

„Die Kenntnis der Wege, auf welchen unsere Väter die Wissenschaft auf ihren heutigen Zustand gebracht haben, macht uns nicht blos mit unseren wissenschaftlichen Reichtümern, sondern auch mit den Mitteln bekannt, sie zu sichern und noch weiter zu vermehren . . ."

Whewell, Geschichte der induktiven Wissenschaften. (1840.)

„. . . Man kann doch nicht bestreiten, daß ein Studium der Denkweise vergangener Zeiten in hohem Grade aufklärend auf die Anschauungen unserer eigenen Zeit wirkt. — Am interessantesten ist es wohl, zu sehen, wie Ansätze zu unsern heutigen Anschauungen schon in den ältesten und unvollkommensten Begriffsbildungen nachweisbar sind. Man verfolgt ihr Schicksal unter dem Einfluß der Umgebungen, beobachtet, wie sie mit andern Ansichten wetteifern, wie sie im Wachstum zurückbleiben, um wieder aufzuschießen, die Mitbewerber in den Schatten zu stellen und schließlich allein Zeichen von Lebenskraft aufzuweisen. Durch dieses historische und vergleichende Studium erhalten wir auch eine weit lebhaftere Vorstellung von der Gesundheit und Zuverlässigkeit unserer gegenwärtigen Auffassung."

Sv. Arrhenius, Die Vorstellung vom Weltgebäude im Wandel der Zeiten. (1908.)

I. Kapitel.

„Wasser" als Urquell aller Dinge. Auflösen heißt zu „Wasser" machen. Verschiedene „Wässer" als Lösungsmittel. Das Universalsolvens „Alkahest". Bedeutung der Auflösung im 18. Jahrhundert.

Die Entwicklung der Lehre von den Lösungen ist ein Spiegel, in welchem wir das verkleinerte Bild der historisch

und logisch aufeinander folgenden Entwicklung der Chemie schauen können.

Die großen Bewegungen und Wandlungen der physikalischen Wissenschaften überhaupt zeichnen auch die Bahnen vor, welche die Chemie im einzelnen nehmen mußte; die Qualität und Intensität der Probleme, welche für die verschiedenen Zeitalter der letzteren charakteristisch sind, werden von den ersteren mitbestimmt, und anderseits stehen beide in kausalem Zusammenhang mit den jeweiligen Kulturepochen.

Mit dem Wandel und Wachstum der philosophischen und naturwissenschaftlichen Erkenntnisse wandeln und entwickeln sich auch die Probleme der Chemie, sowie die theoretischen und praktischen Hilfsmittel zur Entscheidung derselben. Doch gewisse Probleme als solche überdauern alle Zeitalter und beanspruchen ein um so größeres Interesse, je größer das Tatsachenmaterial wird und je weiter wir in das Studium der Natur vordringen.

Zu solchen Fundamentalproblemen der Chemie gehören nun die Lösungen: ihre Rolle ist gleich bedeutsam für die reine Chemie, wie für die Technik und für die Vorgänge in der belebten und unbelebten Natur; ihre „Erklärung“ aber gehört zu den schwierigsten und höchsten Aufgaben der Chemie.

Der „Kampf ums Dasein“ ist wohl der erste Lehrmeister des Menschen; er vermittelt und bedingt die älteste Naturkenntnis, und er rückt auch die Lösungen und Lösungsmittel in den Kreis der Erfahrungen des Menschen der Vorzeit. Unter allen Stoffen und Lösungsmitteln ist es das Wasser, welches am frühesten Beachtung und Verwendung durch den Menschen erworben, sowie am intensivsten Phantasie und Nachdenken erregt hat. Vom Himmel — oft unter Donner und Blitz — kommt es zum Menschen; aus der Erde und den Bergen quillt es; in den Strömen eilt es bald friedlich, bald brausend und Felsgestein mitreißend in die Ferne, zu den Seen oder scheinbar uferlosen Weltmeeren. In ihm gedeihen Tiere und Pflanzen, es birgt das Leben und aus ihm scheint alles Erdige zu entstehen, denn wenn es wieder zum Himmel steigt, hinterläßt es fruchtbaren Boden oder feuerbeständige Erden und Salze. Seine Macht ist so groß, daß es selbst das Feuer bezwingt. Als daher die Menschen der Vorzeit, getrieben vom geistigen Hunger, ihre ersten Fragen nach dem Woher? und Wie?, nach der Herkunft des Menschen und der Welt taten, da war es naheliegend, gerade das Wasser zum Ausgangspunkt zu nehmen.

Blicken wir auf Babylon, dieses „Hirn“ von Vorderasien, diesen Brennpunkt der Kultur und Wissenschaft des Altertums: in dem (aus dem 3. Jahrtausend v. Chr. stammenden) Weltschöpfungsepos [1]) heißt es, daß im Urbeginn aller Dinge, — „als droben nicht bestand der Himmel, drunten die Erde noch nicht war“ — Apsu als Vater und Tiamat als Mutter, d. h. Ozean und Meer herrschten; beider Sohn ist Mummu, die mit Sinnen begreifbare Welt. Aehnlich lautet die ägyptische [2]) Weltbildungslehre: „Im Anfang war weder Himmel noch Erde, von dichter Finsternis umgeben erfüllte das All ein grenzenloses Urwasser.“ Und fast wörtlich dasselbe besagt Indiens Rig-Veda [3]): „Da war nicht Sein, noch Nichtssein, nicht das Luftmeer, Noch das gewob'ne Himmelszelt da oben, ... Ein Dunkel war's, ein unerleuchtet Weltmeer.“

Im Anfang war das Wasser, — so berichtet übereinstimmend der Mythus der Weltentstehung bei den Babyloniern, Aegyptern, Indern, Persern, Phöniziern [4]); und demselben Motiv begegnen wir auch in den homerischen Gedichten [5]): Okeanos ist der Urquell aller Dinge, er und die ihm zugesellte Wassergöttin Tethys sind das Elternpaar, dem alle Götter entsprungen sind.

Als man begann, vom Allgemeinen zum Besonderen, von der Entstehung der Welt und der Götter zum Werden der Körper überzugehen, da standen die griechischen Philosophen noch immer im Banne der Idee vom Wasser als dem Anfang aller Dinge. Thales (624—543 v. Chr.) schuf sein philosophisches System, nachdem er mit der ägyptischen und babylonischen Wissenschaft unmittelbar sich vertraut gemacht hatte [6]): Alle Dinge gehen aus dem Urwasser hervor und kehren in dasselbe zurück, alles Feste schlägt sich aus dem Wasser nieder.

In diesem Zusammenhange sei daran erinnert, wie ein Goethe im zweiten Teil des Faust diese Lehre des Thales begeistert verteidigt. In der „Walpurgisnacht“ führt er uns einerseits Anaxagoras, der die Macht des Feuers schildert, anderseits Thales vor, der da erwidert:

„Im Feuchten ist Lebendiges entstanden“.

---

[1]) H. Winckler, Die babylonische Weltschöpfung. 1906, S. 21—25.
[2]) Gomperz, Griechische Denker Bd. I, S. 76 [1903].
[3]) Max Müller, Rigweda X, 121, 4.
[4]) Gomperz, l. c. S. 76.
[5]) Gomperz, l. c. S. 38.
[6]) Gomperz, l. c. S. 39.

Und nachher:

„Heil, Heil! Aufs neue
Wie ich mich blühend freue
Vom Schönen, Wahren durchdrungen,
Alles ist aus dem Wasser entsprungen!
Alles wird durch das Wasser erhalten!
Ozean, gönn' uns dein ewiges Walten.
— — — — — — — — —
Du bist's, der das frischeste Leben erhält."

An diese Lehre des Thales klingt auch des großen Aristoteles' Lehre über Metallentstehung an: Der Hauptbestandteil aller Metalle ist Wasser, die feuchten Ausdünstungen im Erdinnern verhärten und verbinden sich mit dem Wasser, wodurch die Metalle zustande kommen [1]).

Und wenn in dem babylonischen Weltschöpfungsepos die erste Welt in weiteren Entwicklungsstufen einer zweiten, dritten und vierten Welt weichen muß, indem jede neue Welt als eine Neugeburt aus dem Wasserreiche entsteht, so war es nur zu naheliegend, diese schöpferische und verjüngende Kraft des Wassers auch auf den menschlichen Organismus anzuwenden, d. h. das Wasser als ein unvergleichliches Heilmittel zu betrachten. Es sei nur an Hippokrates, den Vater der Medizin (geb. um 460 v. Chr.), erinnert; seine berühmte Schule war gekennzeichnet durch die Theorie des Humorismus [1]), d. h. durch die ausschließliche Berücksichtigung der flüssigen (wässerigen) Bestandteile des Körpers; vom Wasser sagt er: „Man muß Sorgfalt anwenden, um die verschiedenen Eigenschaften der Wasser zu erforschen. Denn so wie sie im Geschmack, Gewicht und Beständigkeit unterschieden sind, so sind auch ihre Kräfte selbst verschieden." Neben der Spekulation tritt uns hier schon das Experiment entgegen, so auch in der Behauptung des Hippokrates [2]): „Alles aus Schnee und Eis gewonnene Wasser ist schlecht. Denn wenn es einmal gefroren ist, kehrt es nicht in den ursprünglichen Zustand zurück." — Gerade von der Seite der praktischen Mediziner her erhielt das Wasser die erste zweckbewußte experimentelle Untersuchung seiner physikalischen und lösenden Eigenschaften.

---

[1]) K. Laßwitz, Atomistik I, 225, 229 [1890].

[2]) Ueber dieses Experiment und seine Zurückführung auf Demokrit vergl. Burckhardt, Beiträge aus d. Gesch. d. Naturwiss., herausgeg. von P. Diergart 1909, S. 73.

Ein halbes Jahrtausend später finden wir bei Plinius (23 bis 79 n. Chr.) eine überaus eingehende Schilderung des Wassers. In dem 31. Buch seiner Historia naturalis[1]) behandelt er die „Arzneimittel vom Wasser". . . . „Die Vorsehung hat in die Wogen, Brandungen und reißenden Ströme unendliche Kräfte niedergelegt; ja wir müssen, in Erwägung der Herrschaft dieses Elements über alle anderen, bekennen, daß ihre Macht sich nirgends größer zeigt. Das Wasser verschlingt die Erde, verlöscht das Feuer, steigt in die Höhe, maßt sich selbst den Himmel als Wohnsitz an und bildet Wolken, welche dem Menschen das Leben rauben . . . Was kann wohl wunderbarer sein, als daß Wasser am Himmel steht? . . . Fällt das Wasser dann wieder nieder, so wird es Ursache alles Wachstums auf Erden . . . Hieran müssen wir aber mit Recht erkennen, daß alle Kräfte der Erde vom Wasser ausgehen." Infolgedessen ist denn auch die Heilkraft des Wassers, bzw. der Wässer, eine wunderbare, und die Aufzählung aller Leiden und Gebresten, welche durch dieses Heilmittel beseitigt werden, nimmt bei Plinius viele Kapitel des 31. Buches ein. Hierbei kommt der Autor auch auf die verschiedenen Verfahren zur Beurteilung der Güte der Wässer zu sprechen. Gleichwie Hippokrates bedient er sich des Geschmackes und der Wage (des spezifischen Gewichtes), obgleich „die Wässer durch keine merkliche Gewichtsdifferenz untereinander verschieden" sind, sowie insbesondere der verschiedenen Wärmeleitungsfähigkeit: „Zuverlässiger urteilt man, wenn man unter mehreren Arten dasjenige Wasser für das beste hält, welches heiß gemacht am schnellsten wieder erkaltet" (l. c. 31, 23). Bemerkenswert ist noch das Verfahren, welches Plinius schildert, um aus Seewasser trinkbares Wasser zu bereiten, d. h. die gelösten Salze teilweise abzutrennen: „Wenn man um das Schiff herum Vließe ausspannt, so werden sie von den Ausdünstungen des Meeres durchnäßt und entlassen dann beim Ausdrücken ein mildes Wasser" (l. c. 31, 37). Das heißt, das Seewasser gibt beim Verdunsten reines Wasser als Wasserdampf. Ferner: „Wenn man in Netzen hohle Wachskugeln oder leere, gut verschlossene Gefäße ins Meer hinabläßt, so sammelt sich darin gleichfalls ein mildes Wasser, denn auch im Grunde des Meeres bekommt das Wasser wegen der seihenden Kraft des Tones einen süßen Geschmack" (l. c. 31, 37). Hier treffen wir die Filtration durch Tongefäße,

[1]) Vergl. auch die Uebersetzung von G. C. Wittstein (Leipzig 1882) Bd. V, S. 170 ff.

bzw. die dialysierende Wirkung der Wachsmembranen! Diese Eigenschaft der wächsernen Becher schildert auch Konrad v. Meyenberg[1]) (1309—1374)[2]).

In den ältesten Weltschöpfungsmythen, wohl auch noch bei Thales, erscheint das Wasser im wahren Sinne als der Ursprung und wesentliche Bestandteil alles Körperlichen. Schien doch die ungeübte Naturbeobachtung solches zu bestätigen. Allmählich mischte sich dieser Anschauung eine neue Erkenntnis bei. Das Wasser als Stoff wies von Fall zu Fall sinnfällige Verschiedenheiten auf; es wechselten Farbe, Geschmack, spezifisches Gewicht u. s. w. der verschiedenen natürlichen Wässer, je nach den äußeren Verhältnissen. Andrerseits ergab die wachsende Erfahrung, daß verschiedene natürliche Mineralien (Salze) vom Wasser aufgenommen (gelöst) werden, sowie daß die mannigfaltigen Veränderungen der Körper am ehesten sich vollziehen, wenn die letzteren wasserähnlich, d. h. flüssig — gelöst oder geschmolzen — werden. Das Wasser wurde zum Träger bestimmter Eigenschaften: neben dem Stoff „Wasser" trat der flüssige Aggregatzustand, wie er gerade durch die „Wässer" geschaffen und verkörpert wurde, als ein neues Erfahrungsmoment in die Naturbeobachtung ein. Wenn nun die religiöse Dichtung und Volksphilosophie lehrten, daß der lebende Organismus, daß Pflanzen-, Tier- und Menschenleiber durch das „Wasser" Beseitigung von Leiden, Heilung und Veredelung erfahren können, wenn z. B. das ägyptische Priestertum mit Hilfe des „göttlichen, unberührten Wassers"[3]) die toten Seelen läutern wollte, wenn Isis mit dem mystischen Wasser den toten Horos lebendig machte, lag es dann nicht nahe, auch die unbelebte Natur, die Mineralien und Metalle zu läutern und zu veredeln, indem man sie zu „Wasser" oder wasserähnlich, bzw. flüssig machte? Tatsächlich verknüpft sich schon im alten Babylon und insbesondere in Aegypten Religion und Medizin, und hier entsteht auch die Chemie. Hier, in den Tempellaboratorien, nimmt die Idee von der Metallverwandlung ihren Ursprung, hier findet sie ihre erste praktische Prüfung und Stütze durch die Darstellung von chemischen Verbin-

---

[1]) Buch der Natur, herausgeg. von H. Schulz. Greifswald 1897, S. 202, 82.

[2]) Dasselbe Verfahren schildert schon Aristoteles (Hist. anim. VIII, 2, S. 590, Edition Bekker). Zu diesem irrtümlichen Experiment vergl. Diels, Hermes **40**, S. 311.

[3]) Vergl. auch G. Hoffmann, Handwörterbuch der Chemie von Ladenburg Bd. II, S. 528 [1884].

dungen und Metalllegierungen. Als dann eine wechselseitige Diffusion orientalischer Priesterweisheit bzw. -erfahrung und griechischer Philosophie Platz griff, als die Grundsätze der aristotelischen Lehre ihren Siegeszug antraten, da ergaben sich die theoretischen, wissenschaftlichen Stützen für die Lehre von der Metallverwandlung, da wurde die Alchemie die Verkörperung chemischer Kenntnisse; sie beherrschte über ein Jahrtausend die chemische Theorie und Praxis und schuf dadurch neue Verfahren und Erfahrungen.

Schon die Griechen, bzw. die griechischen Alchimisten besaßen gewisse Kenntnisse von den Säuren, Alkalien und metallischen Lösungen; sie vereinigten alle in der Chemie wirksamen Flüssigkeiten unter dem Namen „göttliches (oder schwefliges = Θεῖον) Wasser"; darunter verstanden sie sowohl die durch die Filtration und Destillation erhaltenen Flüssigkeiten, als auch lösliche Metallsulfide, säurehaltige Flüssigkeiten (vorzugsweise „Essig", ὄξος genannt), Alkalilösungen[1]). Die Erfahrung der arabischen Alchimisten vervollkommnete die Kenntnisse dieses „göttlichen Wassers". Es treten Differenzierungen desselben ein, bewirkt durch die gemeinsame Arbeit der Aerzte, wie der Alchimisten und technologischen Chemiker. Es sind zuerst die „sauren Wasser", welche als eine besondere Gruppe ausgeschieden werden und „die Kraft besitzen, die Metalle aufzulösen". Es ist insbesondere die Persönlichkeit des Geber[2]) (im 8. Jahrh.), um welche sich diese neuen positiven Kenntnisse gruppieren; bei ihm treten uns an sauren Lösungsmitteln, welche das Wasser übertreffen, entgegen: neben der Essigsäure die Schwefelsäure, Salpetersäure (Scheidewasser), das Königswasser. Ausdrücklich erwähnt Geber die Reinigung der Salze durch Auflösen im „warmgemachten Regenwasser oder klaren, warmen Brunnenwasser" und nachheriges „Destillieren durch das Filtrum (also Filtrieren) und kongelieren lassen" (Kristallisieren)[3]); ein besonderes Kapitel handelt von den „Solutionibus oder Auflösungen", woselbst es heißt: „Unsere weit ausgebreitete Rede von der Auflösung oder Solution zeiget an, daß die Solution sei, so man ein trucknes Ding wieder zu Wasser machet und in dasselbe bringet. Darum sagen wir, daß eines ieden Auflösung Vollkommenheit geschehe mit subtilen und allermeist mit scharffen und bittern, wie auch zähen Wassern,

[1]) Vergl. Berthelot-Strunz, Die Chemie im Altertum und Mittelalter. Leipzig 1909, S. 80—85.

[2]) Vergl. Berthelot-Strunz, l. c. S. 61 ff.

[3]) Vergl. Geberi Chymische Schriften, herausgeg. von Philetha. Frankfurt 1710, S. 248, 102.

die keine Feces haben . . .“ — Die Zeit nach Geber bringt immer weitere Beiträge zu der Frage nach dem „göttlichen Wasser“ [1]). Insbesondere sind es Werke des 12. und 13. Jahrhunderts, auf welche hier hinzuweisen ist: so eine Abhandlung des Bubikir, in welcher ein Buch von den „sauren Wassern“, ein anderes Buch von den „giftigen Wassern“ u. s. w. handelt; so ein weiteres Werk des 13. Jahrhunderts, das „Buch des Hermes“, in welchem ein Kapitel „Ueber die Scheidewasser“ handelt, und zwar enthaltend den Essig, verwesten Urin (kohlensaures Ammon), Alaunlösungen, alkalische Laugen; so das „Buch der zwölf Wasser“ (ebenfalls aus dem 13. Jahrhundert). Das praktische Interesse an den „Wasser“präparaten, d. h. die experimentelle Bearbeitung der Lösungen ist daher um diese Zeit rege, und die Zahl der verschiedenen wässerigen Lösungsmittel bereits recht umfangreich. Um diese Zeit taucht ferner der Alkohol unter dem Namen „Feuerwasser“ auf, welcher auch auf andere Destillationsprodukte (die Essenzen des Terpentins, des Wacholders u. a.) angewendet wurde [1]).

Die Bezeichnung „Wasser“ für alles Flüssige, Gelöste, und die „Verwandlung“ der Stoffe in „Wasser“ werden zu stehenden Begriffen; diese Bedeutung der Auflösung für alle weiteren chemischen Veränderungen tritt uns immer wieder entgegen. Wir greifen nur einige hervorragende Schriftsteller der folgenden Jahrhunderte heraus, um dieses zu illustrieren. So heißt es bei dem Alchimisten Nikolaus Flamel (geb. 1330): „Das erste Wort der Philosophen ist das | was sie genennet haben Solution und Fundament der Kunst . . .“ „die Solution der Weisen ist nicht eine Imbition oder Ertränkung mit Wasser | sondern eine Verkehrung und Verwandlung der Leiber in das Wasser | daraus sie anfänglich geschaffen worden . . .“ [2]). So lesen wir in den Schriften des Joh. Isaac Hollandus (zu Anfang des 15. Jahrhunderts): „Liquefactio ist Weichmachung, und ist die Wurzel aller Dinge“ [3]); „Solutio ist Schmelzung oder auch wohl Stampfung“, „Dissolutio ist Entbindung, die wird gethan in den Körpern, so calciniert sind“; ferner wird gelehrt „alle Metallen zu Wasser bringen, sintemahl sie sammentlich vorhero Wasser werden müssen, ehe man sie mag zur Perfection bringen . . .“ „denn vor allen Dingen soll meinem Kinde im Wissen seyn, daß das Wasser am ersten ist er-

[1]) Vergl. Berthelot-Strunz, l. c. S. 80—85.

[2]) Nikolai Flamelli, Chymische Wercke. Hamburg 1681, S. 6 u. 157.

[3]) Sammlung Chymischer Schriften des Joh. Isaaci Hollandi. Wien 1773, S. 36, 92, 199, 411.

schaffen worden, und solchem Wasser hatt GOTT seine Erde einverleibet, und aus der Erde sind alle Dinge entsprossen . . ." und weiter: „Mein Kind, es haben die Philosophen der Natur nachgefolget und vorher alle Dinge in Wasser gebracht . . . bevor sie sich derselben in chymischer Kunst bedienet, desgleichen haben die Philosophen auch die Erde gesucht im Wasser . . ."[1]).

Des weiteren wollen wir den als scharfen Beobachter und erfahrenen Praktiker berühmten Bernard Palissy (etwa 1510—1590) reden lassen. „Toutes choses humaines sont commencées par matières aqueuses; mesme les matières des semences dures ne peuvent generer de rechef que premièrement ne soyent liquifiées . . . Sans l'action de l'humidité nulle chose ne se pourroit corrompre ne putrifier . . . Il est impossible que langue trouve saveur en nulle chose si premièrement elle n'est dissoute et face attraction du quelque partie du sel qui est en la chose qu'elle atouche . . ."[2]). Von den Salzen sagt er, daß ihre Zahl unendlich ist; ferner heißt es: „Les sels ont quelque affinité ensemble. Le sel du corps mort estant en la terre fait attraction de l'autre sel, lequel sera d'un autre genre . . ."[3]). Hinsichtlich des Lösungsvorganges erklärt er: „Dissoudre, se dit des choses qui perdent leurs formes . . ."[4]).

Auch in der Philosophie eines van Helmont (1577—1644) tritt uns diese Bedeutung des Flüssigseins, insbesondere des Wassers entgegen. Er stellt den Satz auf, daß die Werke der Natur niemals durch äußere, sondern allein durch innere Ursachen zustande kommen. Der letzteren gibt es zwei: Den äußeren Stoff und das innere Lebensprinzip. Der äußere Stoff ist eine Flüssigkeit, Fluor generativus, sie ist die Substanz aller Dinge: als jene Flüssigkeit kann man das Wasser ansehen, denn dieses ist das ursprüngliche Element, in welches alle übrigen Körper übergeführt werden können[5]). Derselbe van Helmont ist ja ein bahnbrechender Naturforscher und Experimentator; wir erinnern an seine grundlegenden Versuche über die Gase, an seine mit Hilfe der Wage ausgeführten Untersuchungen über die Unzerstörbarkeit des Stoffes . . . „Denn es verleurt

---

[1]) Sammlung Chymischer Schriften des Joh. Isaaci Hollandi. Wien 1773, S. 36, 92, 199, 411.

[2]) Oeuvres complètes de Bernard Palissy. Ed. par Paul-Ant. Cap. Paris 1844, S. 367, 376, 374.

[3]) Ibid. S. 267.

[4]) Ibid. S. 379.

[5]) Vergl. K. Laßwitz, Atomistik I, 343 ff. [1890].

darum auch das Silber sein Wesen nicht | wenn es in Scheide-Wasser aufgelöset wird | ob es gleich vor den Augen verschwindet | und gantz durchsichtig worden ist . . . Das Silber aber bleibt eben das wie vor | an Substanz | Gewicht und Pulver“ [1]). Immer kehrt das Resultat wieder, daß die „Substanz nichts verleuret“ und nur die Gestalt verändert. Er gebraucht als einer der ersten den Ausdruck sättigen [2]), wo er eine Verbindung des Alkali mit einer Säure ausdrücken will („quae saturando alcali fit“). Zur Erklärung der Ueberführung von Wasser in den Gaszustand weist er auf die verschiedene räumliche Anordnung [3]) [1]) der einzelnen Partikeln hin. (Unwillkürlich gedenken wir hierbei seines Landsmannes, des genialen Schöpfers der modernen Stereochemie, J. H. van't Hoff, der 1874 ganz aus sich heraus die Lehre von der Anordnung der Atome im Raume schuf.)

Um die Bedeutung des Wassers in den älteren chemischen Schriften weiter zu demonstrieren, wollen wir den sogen. Basilius Valentinus noch zitieren. (Dieser Autor wird ins 15. Jahrhundert versetzt; insbesondere durch Sudhoff ist nachgewiesen worden, daß die wertvollen Werke des sogen. Basilius Valentinus von Joh. Thölde verfaßt worden sind; sie erschienen zu Anfang des 17. Jahrhunderts.) So heißt es in dem „Triumphwagen des Antimonii“ [4]): „Das ist die erste Materia aller Dinge der Welt | nemlich Wasser | welches durch außtrocknung des Fewers und Lufft zur Erden worden.“ In dem Werke „De Microcosmo“ heißt es, daß Wasser und Erde zusammengehören und Materie und Form geben [5]); in dem Werk „Von den natürlichen und übernatürlichen Dingen“ (l. c. S. 226) heißt es: „. . . Darum wird billig erfunden und beweißlich dargethan | daß das Wasser eine Mutter ist aller Metallen . . .“ „Also hat die Sonne und das Gold auch seinen sonderlichen Verstand | und seine sonderliche anziehende Kraft und Liebe zusammen | weil die Sonne das Gold gewürcket hat durch die Tria Principia, die ihren Magneten haben . . . In diesem güldischen Magneten steckt und liegt begraben die Resolution und Auflösung aller Metallen und Mineralien . . .“ (l. c. S. 260).

---

[1]) Vergl. Fr. Strunz, Joh. Bapt. van Helmont. Wien 1907, S. 28 ff.

[2]) Vergl. E. Hoefer, Histoire de la chimie II, 144 [1866].

[3]) Vergl. K. Laßwitz, Atomistik I, 343 ff. [1890].

[4]) Triumphwagen Antimonii. Durch Joh. Thölde herausgegeben. Leipzig 1624, S. 237.

[5]) Fr. Bas. Valentini, Chymische Schriften, herausgeg. von Bened. Nic. Petraeo. Hamburg 1717, S. 104, 226, 260.

Daß selbst ein so scharfer Beobachter und Denker, wie Rob. Boyle (1626—1691) sich nicht freimachen konnte von ähnlichen Anschauungen, beweisen zahlreiche Stellen in seinen Werken. Im „Sceptical Chymist" wird die Meinung der Alten wiedergegeben: All things were at first made of water" (Sc. Ch., II p.), das Chaos, aus dem alles entstand, sei Wasser gewesen, und die materielle Ursache des Universums sei Wasser, „but not simple elementary water" (ib.); ferner wird daselbst berichtet, daß „Quecksilber in Wasser umgewandelt werden kann", daß aus Wasser „not only spirit, but oil, and salt, and earth may be produced", und im part VI heißt es: „. . . it seems evident, that water may be transmuted into all the other elements", „. . . not only plants, but animals and minerals too, (may) be produced out of water." [1])

Die Auflösung überhaupt und unter den lösenden Agentien das „Wasser" stehen also im Mittelpunkt chemischer Spekulationen, sowie im Vordergrunde chemisch-praktischer Arbeiten. In dem seinerzeit geschätzten Handbuch der Chemie von Christoph Glaser (1677) wird unter den verschiedenen Definitionen der Chemie als „die beste" vorgebracht, „daß sie eine wissenschaftliche Kunst ist | welche lehret die Leiber auffzulösen | um daraus unterschiedliche Theile | aus welchen sie bestehen | zu bringen | und dieselben wieder zu vereinigen | um erhöhte Cörper daraus zu machen." [2]) Und ähnlich heißt es bei Blancart: „Die Chimie wird gemeiniglich in zwey Theil getheilet | als da ist die Solution oder Auflösung und die Coagulation oder Zusammenrinnung." Wie bei Glaser, ist auch hier der Begriff der Solution ein sehr weiter, er umfaßt die Zerlegung, Analyse, Extraktion: „Die Solution ist | wenn ein zusammengemischter Cörper zu oder in seinem Ursprung oder Materie darauß er bestehet gebracht wird | und dieselbigen eines von den anderen geschieden werden . . ." [3]). Im Zeitalter der Jatrochemie wird die Chemie eine Gehilfin der Heilkunde; es ist daher nur allzu verständlich, daß ein anderer bekannter Autor — Jean Béguin — die Chemie kurzweg kennzeichnet als die „Kunst, gemischte natürliche Körper aufzulösen, und aufgelöste zu verdicken, um angenehmere, heilsamere und sicherere Arzneimittel zu erhalten" [4]).

---

[1]) Vergl. The Works of Rob. Boyle. London 1772, Bd. I, S. 497, 501, 509, 563.

[2]) Christ. Glaser, Chymischer Wegweiser. Uebers. von Philochimico. Jena 1677, S. 3.

[3]) Steph. Blancart, Scheide-Kunst oder Chimia. Hannover 1689, S. 7, 21.

[4]) J. Béguin, Tyrocinium chymicum. Paris 1608, lib. I, cap. I.

So entstand als Quersumme der alchimistischen und technischen langdauernden Bemühungen der Satz: Corpora non agunt nisi soluta, bezw. Menstrua non agunt nisi fluida. So war andrerseits das Ergebnis nicht minder mühseliger Arbeit der Jatrochemiker der Satz: Salia nont agunt nisi dissoluta, nec agunt si dissolata nimis.

Für die ausschlaggebende Rolle, welche man der „Auflösung" und dem Lösungsmittel einst beimaß, haben wir noch ein andersgeartetes historisches Denkmal. Wenn aus dem flüssigen, wasserähnlichen Zustand alles entstand, wenn die Körper nur im aufgelösten Zustande zu Umwandlungen und Verwandlungen fähig waren, so mußte als höchstes Ziel der Forschung ein Lösungsmittel erscheinen, welches alle Körper aufzulösen vermag. So bildete sich allmählich das Problem vom Alkahest oder Menstruum universale heraus, welches vom 15. Jahrhundert an noch bis ins 18. Jahrhundert hinein die Geister erregt und die Chemiker zu emsigem Suchen angeregt hat.

Paracelsus (1493—1541) führt den Namen Alkahest ein; ihm ist es zugleich ein Universallösungs- und ein Universalheilmittel. Er sagt (De viribus membrorum, lib. III, cap. 6): „Alle diejenigen, welche sich der Medizin befleißigen, müssen verstehen das Alkahest darzustellen." Das Rezept zu seiner Darstellung vergißt er leider mitzuteilen. Es ist van Helmont (1577—1644), welcher dasselbe in einer Phiole nur einmal erhalten haben will; dank der detaillierten Beschreibung der Wirkungen des Alkahests seitens einer Autorität wie van Helmont wird die Existenz des Alkahest ein Axiom der damaligen Wissenschaft. Nach van Helmont ist „dieses Universallösungsmittel, d. h. das Alkahest Paracelsus', ein Meisterwerk der Chemie", „es vermag alle festen Körper leicht aufzulösen", „in Wasser überzuführen", „ohne sie irgendwie zu verändern", „ohne ihre Kraft zu vermindern". van Helmont beschreibt das Alkahest als einen „flüssigen, feuchten Körper, ähnlich dem Wasser", als eine „aqua crassa, quae Ignis esset perpetuus", daher nennt er es auch Ignisaqua, Ignis Gehennae; andrerseits ist es das „vollkommenste und glücklichste Salz", von höchster Reinheit und Feinheit; daher nennt er es auch Ens primum salium, Sal circulatum, Circulatum majus.

Nach van Helmont sollten nur besonders auserwählte Adepten die künstliche Darstellung des Alkahest vollbringen können. Die chemische Literatur beweist, daß viele sich zu diesen Prädestinierten ge-

zählt haben. So hat Ludov. de Comitibus[1]) (1661) dem Alkahest ein ganzes Buch gewidmet. Eine ausführliche Beschreibung des Alkahest gab J. P. Fabri[2]) (Faber 1690). Als ein Besitzer dieses Universallösungsmittels stellt sich in seiner Dissertation D. Joh. Wilh. Agricola[3]) (1731) dar, der durch Versuche den Wahrheitsbeweis geführt haben soll[4]). Wiederum ein anderes Alkahest beschreibt ausführlich R. J. Fr. Schmidt[5]) (1740). — Als praktische Ergebnisse dieser Bemühungen um das Alkahest haben wir zahlreiche Alkaheste zu verzeichnen. So galt seinerzeit die alkalische Auflösung der Kieselsteine[6]) als Alkahest; so gab es ein Alkahest Respurs[7]) (alkalische Zinkoxydlösung), Glaubers Alkahest (unreines Aetzkali)[8]), Zwölfers Alkahest (starker Essig). Wiederum andere Alchimisten erblickten in dem destillierten (reinen) Wasser[9]) jenes vielgesuchte philosophische Lösungsmittel, das neben den so zahlreichen Bezeichnungen durch Paracelsus und van Helmont auch Ignis mollis, Jean le noir, Mercurius genannt wird.

Andrerseits waren kritische Chemiker schon früh gegen das Alkahest aufgetreten. So hatte bereits Lemery[10]) in seinem „Cours de Chymie“ erklärt: „On veut par ce mot (Alkaest) exprimer un dissolvant universel, mais j'en crois l'existence simplement imaginaire, car je n'en connois point.“

So ist insbesondere als Kritiker des Alkahest Joh. Kunckel[11]) zu nennen. In seinem „Laboratorium Chymicum“ wendet er sich mit

---

[1]) Lud. de Comitibus, Clara fidelisque . . ., de liquore Alcahest nec non Lapide philosophorum. Venet. 1661.

[2]) J. P. Faber, Manuscriptum ad Seren. Holsat. Duc., olim transmissum. Deutsch: Die hellscheinende Sonne am Alchymistischen Firmament des hochdeutschen Horizonts. Nürnberg 1705.

[3]) Agricola, Ignis-aquae ac Gehennae ignis historia . . . Dissertation, Tübingen 1731.

[4]) Cf. Wallerius, Physische Chemie. Leipzig 1780, I. Teil, S. 123.

[5]) Schmidt, Enchiridion alchymico-physicum (de menstruis universalibus vel liquoribus alchahestinis philosophorum). Jena 1740.

[6]) Vergl. z. B. Lemery, Cours de chymie. 1716, S. 401.

[7]) De Respour, Rares expériences sur l'esprit minéral, pour la préparation et la transmutation . . . Paris 1668.

[8]) Nach Rolfinc u. a. sollte „Alkahest“ aus „Alcali est“ sich ableiten, daher immer ein Alcali als Grundlage enthalten.

[9]) Vergl. M. C. C. de la Garaye, Chymie Hydraulique. Paris 1745, S. 44.

[10]) Lemery, Cours de Chymie. 1675. Vergl. Ausgabe vom Jahre 1716, S. 62.

[11]) Joh. Kunckel von Löwenstern, Laboratorium Chymicum. 1716. Vergl. II. Edition, Hamburg u. Leipzig 1722, S. 500—512.

dem ganzen „Probier-Stein der Vernunfft“ gegen die Darlegungen van Helmonts und führt die Anhänger des Alkahest ad absurdum durch die Frage, worin sie denn diesen alllösenden Stoff aufbewahrt? „Ich schließe demnach also: Ich lege einen Kieselstein, will der andern Edelgestein geschweigen, in ein Glaß, und giesse den Alkahest drüber; welches sollte er am ersten angreiffen, das Glaß, so aus Kieselsteinen gemacht ist, oder den Kieselstein, der härter ist? ... Dieses Gefäß aber zu der Solution müste das Geheimniss seyn, so weit über den Alkahest gienge ... Wann ich die Prahlerey, welche so viele von diesem Worte machen, betrachte, indem es einer heisst: Alcali est, der andere nennet es: All geist, der dritte: Alles est, etc., so muß ich seinen eigentlichen Nahmen ... nennen, und ist eigentlich dieser: Alles Lügen heißt, oder Alles Lügen est.“

Nicht minder bemerkenswert ist aber die Tatsache, daß zwei der hervorragendsten Repräsentanten ihrer Zeit, Rob. Boyle und H. Boerhave, keineswegs eindeutig die Existenz des Alkahests ablehnen. Rob. Boyle (1626—1691) nimmt wiederholt auf das Alkahest van Helmonts Bezug, so z. B. in seiner Untersuchung über die Flüchtigkeit, über die Fluidität u. a. In seinem „Sceptical Chymist“ (part I) läßt er durch die eine der disputierenden Personen auf die Frage, was von dem Alkahest zu halten sei, sagen, daß darauf nur mit Boyles Antwort in allen ähnlichen Fällen entgegnet werden könne: „That he (Boyle), that hath seen it, hath more reason to believe it, than he that hath not“ [1]). Zudem sei van Helmont ein so glaubwürdiger Autor, daß ein Zweifel untunlich sei. Nicht minder groß ist das Interesse, welches Boerhave (1668—1738) dem Alkahest entgegenbringt. In seinem bedeutsamen Werke „Elementa Chemiae“ widmet er der Darlegung des Alkahest etwa 20 Seiten [2]); ausführlich schildert er dessen Geschichte, Etymologie und Eigenschaften. Die Bedeutung, welche er dem Alkahest beilegt, ist außerdem auch daraus zu entnehmen, daß er sich eingehend bemüht, die Zusammensetzung desselben zu rekonstruieren. Schließlich sagt er: „Man wird vielleicht neugierig sein zu erfahren, ob ich glaube, daß irgend ein Chemiker jemals dieses Geheimnis besessen hat ... Ich weiß nicht recht, was ich darüber denken soll. Was ich bestimmt versichern kann, ist dies, daß, falls die Chemiker über das Kochsalz und Quecksilber mit allen Mitteln ihrer Kunst

[1]) Boyle, Works. London 1772, Bd. I, 486.
[2]) Boerhave, Elementa chemiae. 1732, Bd. I, S. 848—868.

arbeiten werden, sie die darauf verwandte Mühe nicht bedauern dürften“ [1]).

Dementgegen ist das Urteil des nüchternen, klardenkenden Baumé sehr bündig und originell. Er sagt (1773): „Ce dissolvant universel (Alkahest) est un problème qui peut être mis dans la classe de ceux du verre malléable, de la transmutation des métaux, du mouvement perpétuel, etc. Les différents corps sont pourvus de propriétés qui sont relatives à leur nature; il faut à ces corps des dissolvants différents“ [2]). Doch noch zu Beginn des 19. Jahrhunderts konnte man selbst in hervorragenden Handbüchern [3]) der Chemie die Alkaheste herumspuken sehen. —

Ein Alkahest oder Universallösungsmittel ließ sich natürlich nicht finden; dagegen führten die darauf gerichteten zahlreichen Versuche zur Auffindung neuer Auflösungsmittel, neuer Reaktionen und neuer Verbindungen. Nach wie vor standen die Lösungen im Mittelpunkte der chemischen Spekulation und Praxis. Das tritt uns anschaulich entgegen, wenn wir das seinerzeit so hochangesehene, während des 18. Jahrhunderts im Gebrauch befindliche Handbuch des großen H. Boerhave „Elementa Chemiae“ (seit 1732) aufschlagen. Hier widmet der Autor den in der Chemie gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu ein Viertel des ganzen Bandes (De menstruis dictis in Chemia, S. 669—869), und sagt, „daß die Chemiker das Lösungsmittel an die erste Stelle aller Hilfsmittel setzen und sich rühmen, mit seiner Hilfe all die wunderbaren Wirkungen ihrer Kunst ausführen zu können“. Dieselbe hohe Einschätzung treffen wir auch bei Praktikern; so äußert sich z. B. der bekannte schwedische Metallurg G. Brandt (1747): „Die Kenntnis der Auflösungsmittel macht einen wichtigen, wo nicht den vornehmsten Teil der Chemie aus“. —

Schließlich wird die Auflösung direkt eine Grundlage der chemischen Systematik und die Chemie selbst „die Lehre von den Lösungen“. G. de Morveau sagt (1777) in dem originellen Grundriß „Elémens de Chymie théorique et pratique“ folgendes: „... Toute la théorie chymique est dans ces deux mots, attraction, équipondérance; toute la pratique est dans ces deux autres mots, dissolution, crystallisation“ ... „Puisque tout est dissolution

[1]) Boerhave, l. c.

[2]) Baumé, Chymie expérimentale et raisonnée. Paris 1773, Tome I, S. CXLVII.

[3]) Vergl. z. B. Wallerius, Physische Chemie. 1780 bezw. 1776; sowie Gren, Handbuch der gesamten Chemie Bd. I, S. 477, II, 615 [1807].

dans la Chymie; puisqu'elle n'agit jamais que par dissolution, soit qu'elle veuille analyser un corps, soit qu'elle veuille produire un nouveau composé de différens principes, elle sera le fil qui nous conduira dans cette nouvelle carriere, et nous considérons successivement tous les dissolvans, observant le passage naturel des simples aux composés“ [1]). Infolgedessen gliedert dieser Forscher die ganze Chemie als „die Lehre von den Lösungen“ nacheinander in die Kapitel: Auflösungen durch Feuer, Auflösungen durch Luft. Auflösungen durch Wasser, Auflösungen durch die verschiedenen Säuren u. s. w. Und so ist es naturgemäß, daß derselbe Forscher als erstes Gesetz der chemischen Verwandtschaft den alten Satz hinstellt: „Corpora non agunt nisi fluida,“ bezw. ihn erweitert: „Es gibt keine chemische Vereinigung, wenn nicht einer von beiden Körpern so flüssig ist, daß seine kleinsten Teile sich der Verwandtschaft unterwerfen, welche sie von der Nähe zur Berührung bringt“ [2]). Und noch zu Beginn des 19. Jahrhunderts formuliert Fourcroy [3]) als ein besonderes Gesetz der chemischen Verwandtschaft folgende These: „Pour que l'attraction de composition ait lieu entre deux corps, il faut que l'un des deux au moins soit fluide.“

II. Kapitel.

Theorie des Stoffes und der Wechselwirkung der Körper (von 500 v. Chr. bis ca. 1700). Empedokles, Demokrit, Platon, Aristoteles. Die Araber. Wiedererweckung der Atomistik; die Korpuskulartheorie und der Lösungsvorgang: P. Gassendi, R. Boyle, Lemery, Réaumur und die Lösung von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten.

Die Grundvorstellungen unserer heutigen Chemie und Physik nehmen ihren Ausgang von den großen Denkern des klassischen Hellas. Hier strömte die Weisheit Aegyptens, Persiens und Babylons zusammen, erhielt eine neue Gestalt, ward erweitert und uns überliefert. Jene Männer — ein Thales, Anaximenes, Heraklit, Empedokles, Demokrit u. a. — sahen sich von einer reich entwickelten chemischen Industrie umgeben; im alten Griechenland ge-

[1]) Elémens de Chymie. Dijon 1777, Tome I, S. 2—4.
[2]) Morveau, Affinität oder Wahlanziehung. Uebers. von Veit, 1794, S. 169.
[3]) Fourcroy, Système des Connaissances chimiques. Tome I, S. 70 [1801].

dieh auch die praktische Chemie[1]). Metallgewinnung und -verarbeitung im feuerflüssigen Zustande; Fabrikation des Glases und dessen Bearbeitung durch Guß und Blasen, sowie Färben durch Metalloxyde, Herstellung von Email, Glasflüssen, künstlichen Edelsteinen, Fabrikation von Mineralfarben u. s. w. — all dies war bekannt und geübt, all dies gibt Zeugnis von den mannigfaltigen chemischen Kenntnissen im alten Griechenland.

Wenn wir diese Umstände in Betracht ziehen, wenn wir zugleich berücksichtigen, daß Empedokles und Demokrit das gesamte — theoretische und praktische — Wissen ihrer Zeit beherrschten, so werden wir verstehen, daß sie dem Stoff und seinen Veränderungen ein besonderes Interesse entgegenbrachten, daß sie Theorien entwickelten, welche nicht allein ihrem spekulativen Genie entsprangen, sondern wohl auch den wirklichen Erfahrungen ihrer Zeit angepaßt waren, daher noch nach Jahrtausenden den Erfahrungen entsprechen können.

Empedokles (geb. nach 500 v. Chr. im heutigen Girgenti in Sizilien) war groß als Ingenieur und Arzt, gewaltig als Denker und Redner, war vom Volke verehrt als Seher und Wundertäter. Noch ein Lukrez sang nach Jahrhunderten von ihm, daß „kaum als möglich erschein's, daß menschlichem Stamm er entsprossen". Als Philosoph entwickelt er Anschauungen, die auch heute uns Chemiker modern anmuten. Indem er die Lehre des Thales, Anaximenes und Heraklit zusammenfaßt, gesellt er dem Wasser, der Luft und dem Feuer die Erde bei — und aus diesen vier Grundstoffen oder „Elementen" entsteht die Welt. Diese Elemente sind Qualitäten, wir können sie aber auch als die drei Aggregatzustände — Luft, Wasser (flüssig), Erde (fest) — deuten, und gleichzeitig werden sie auch als wäg- und meßbare Bestandteile der Körper aufgefaßt. Das Feuer ist das vorzüglichere Element und steht in einer Art Gegensatz zu den anderen drei. Repräsentiert nicht das Feuer die „Kraft" im Gegensatz zu den drei Stoffelementen? Es spendete die Wärmeenergie für alle jene chemischen Veränderungen, für das Ausschmelzen der Erze, Verarbeiten der Metalle, Schmelzen der Glasflüsse u. s. w. „Nichts kann aus nichts gemacht werden", „es ist unmöglich etwas zu vernichten", so lehrte dieser Philosoph und Prak-

[1]) Vergl. H. Blümner, Technologie und Terminologie der Gewerbe und Künste bei Griechen und Römern. 4 Bände, 1875—1887; s. a. O. Rhousopoulos in Diergarts Beiträgen aus der Geschichte der Chemie S. 172 [1909], sowie Archiv f. d. Gesch. d. Naturwiss. I, 287 [1909].

tiker; jedes scheinbare Entstehen ist ihm nur eine „Mischung", jedes scheinbare Vergehen eine Trennung des Gemischten. Ist das nicht die Urform unserer Erkenntnis, daß „Stoff und Kraft" unzerstörbar sind, sind es nicht Lavoisiers „Gesetz von der Erhaltung der Materie" und Rob. Mayers „Gesetz von der Erhaltung der Kraft"? Doch neben der Annahme einer Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit von „Stoff und Kraft", neben der Annahme einer Mehrzahl, und zwar einer beschränkten Zahl von Grund- und Urstoffen finden wir bei Empedokles auch die Voraussetzung von Verbindungen, welche diese Elemente miteinander eingehen, wir finden auch die Deutung der Ursachen für diese Vereinigung, und schließlich treffen wir bei ihm auch die Anerkennung zahlreicher quantitativer Verschiedenheiten oder wechselnder Proportionen. Klingt das nicht an Daltons Gesetz von den multiplen Proportionen an, das der Chemie erst vor hundert Jahren geschenkt wurde? So läßt Empedokles[1]) z. B. die verschiedenen Bestandteile des Tierleibes aus verschiedenen Gewichtsmengen jener vier Elemente zusammengesetzt sein, und zwar sollten Fleisch und Blut je gleiche Gewichtsteile der vier Elemente, die Knochen dagegen $^1/_2$ Feuer, $^1/_4$ Erde und $^1/_4$ Wasser (also nur drei Elemente) enthalten. Wie wir heutzutage aus den vier organischen Elementen (C, H, O und N) eine unabsehbare Zahl von Verbindungen aufbauen können, so vermag schon Empedokles aus seinen vier Elementen, indem er sie in den mannigfachsten Proportionen untereinander kombiniert, alle „Mischungen" werden zu lassen. Diese Vereinigung der vier Elemente wird nach ihm durch ein angeblich universelles Naturgesetz bedingt, nämlich daß Gleiches sich wechselseitig anzieht, daß Gleiches durch Gleiches erkannt wird. Daneben wird der Stoff noch von zwei Potenzen, der „Freundschaft" und dem „Zwist" beherrscht: die erste führt das Verschiedenartige zusammen, die zweite hebt alsdann diese Einigung auf und gewährt den Elementen die Möglichkeit, daß Gleiches mit Gleichem sich vereinige — der Uebergang von der einen zur anderen geschieht stufenweise.

Demokrit (in Abdera 460 v. Chr. geboren) und sein nur einige Jahrzehnte älterer Freund und Lehrer Leukipp schufen die atomistische Physik. Von Leukipp stammt der Satz: „Nichts geschieht grundlos, sondern alles mit Grund und durch Notwendigkeit". Und Aristoteles, der in seiner Kritik allem und allen gegenüber

[1]) Gomperz, l. c. I, S. 185—194.

so streng ist, zollt Demokrit ein überschwengliches Lob und bezeichnet ihn als einen Mann, der „über alles gedacht zu haben scheint“ [1]).

Ausgehend von der Unzerstörbarkeit und Unwandelbarkeit sowie Undurchdringlichkeit des Stoffes überhaupt, sucht Demokrit das Stoffproblem zu lösen, indem er die „Atome“ oder „Unteilbaren“ als nicht mehr wahrnehmbare, aber begrifflich existierende Bestandteile der Körper einführt. Atome — unsichtbare bewegte Körperchen — und Poren — unsichtbare leere Zwischenräume — sind das Material der Atomtheorie. Die Atome besitzen also Bewegung, sie sind endlos an Zahl und überaus mannigfaltig an Gestalt und Größe. Aus den Atomen entstehen nun Mischungen (Atomverbindungen, zusammengesetzte Körper) durch Zusammensichten, Aneinanderlagern (Synkrisis oder Synthesis); dieser Vorgang ist eigentlich eine Verkettung im wahren Sinne des Wortes; das Vergehen der Körper ist ein Auseinandersichten (Diakrisis) der Atome, und die qualitative Aenderung wird durch die Reihenfolge bezw. räumliche Anordnung und Lage der Atome bedingt. Die Verkettung oder Verhäkelung der Atome ward ermöglicht durch die von Demokrit den letzteren zugeschriebene endlose Gestaltenfülle: so nahm er Atome teils mit Oesen oder Haken, teils mit eingebogenen Rändern, teils mit buckelartigen Wölbungen und Vertiefungen oder mit stufenförmigen Fortsätzen u. s. w. an; dadurch ergab sich eine Mannigfaltigkeit der gegenseitigen Befestigungen und Berührungen, sowie ein verschiedenes Maß der Beweglichkeit, und schließlich ein mehr oder weniger lockerer Zusammenhang der Atome, ein Bild für die verschiedenen Eigenschaften der „Mischungen“ (chemischen Verbindungen). Unter den physikalischen Eigenschaften ist es das verschiedene spezifische Gewicht, welches Demokrit hervorhebt und aus der verschiedenen Größe der Atome bezw. dem verschieden dichten Gefüge ableiten will. Daß die Atome sich zusammenhängen, beruht in der gleichen Reaktionsfähigkeit gleichgestaltiger und gleich großer, bezw. in der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der in diesem Betracht verschieden gearteten Stoffteile. So bei der Futterschwinge des Landmanns, so auch am Meeresstrande, wo „der Bewegung der Woge gemäß längliche im Verein mit länglichen, runde im Verein mit runden Steinchen an denselben Ort geschleudert werden“ — so im Weltall beim kosmischen Geschehen durch die Atomwirbel.

[1]) Vergl. Gomperz, Griechische Denker I, S. 254 ff. [1903]. — Laßwitz, Atomistik I, 118 ff. [1890].

Beachtung verdient die Vorstellung Platons (etwa 427—347 v. Chr.) von der Auflösung und Schmelzung; er erläutert diese Prozesse unter Zuhilfenahme von Korpuskeln und Poren. Sind die Teile des Feuers und der Luft kleiner als die leeren Zwischenräume zwischen den Erdteilchen, so gehen sie zwischen den letzteren ohne Hindernis hindurch, und die Erde kommt nicht zum Schmelzen; dagegen müssen die größeren Teile des Wassers ihren Weg sich gewaltsam bahnen, infolgedessen erzeugen sie die Auflösung. Aehnlich verhält es sich mit den anderen Elementen und ihren Mischungen. Hierbei gibt es zweierlei Arten von Auflösung und Zersetzung, je nachdem die Körper bloß durch das Eindringen in ihre Poren oder durch Zerspaltung der Korpuskeln zerstört werden. — Es liegt hier eine gewisse Analogie mit den modernen Vorstellungen vor: eine Trennung in Molekeln, etwa durch Lösen, und eine Spaltung der Molekeln in die Atome, z. B. durch tiefgehende chemische Eingriffe[1]).

Aristoteles (384—322 v. Chr.) stellt sich in einen Gegensatz zu der Korpuskulartheorie seiner berühmten Vorgänger. Dank dem Umstande, daß sein philosophisches System von der Kirche sanktioniert und gestützt wurde, gelangte es zur alleinigen Herrschaft, erfreute es sich fast zwei Jahrtausende hindurch (bis ins 17. Jahrhundert) einer unantastbaren Autorität — wurde doch der Schöpfer dieses Systems mit dem Titel eines praecursor Christi in naturalibus bedacht. Die Weiterentwicklung der atomistischen Hypothese erlitt dadurch eine Hemmung, und erst nach jahrhundertelangem Kampfe gelang die Wiederaufrichtung der Lehren eines Leukipp und Demokrit. Aristoteles unternahm es festzustellen, was man unter der Mischung, d. h. chemischen Verbindung (μίξις) zu verstehen habe; eine Mischung (Verbindung) ist nach ihm etwas der ganzen Masse nach Homogenes (ὁμοιομερές), und von den Bestandteilen eines Körpers darf man nicht sagen, daß sie schon gemischt seien, so lange sie in ihren kleinsten Teilchen erhalten bleiben. Damit nun eine solche homogene (chemische) Mischung entstehe, ist es notwendig, daß 1. die zu mischenden Dinge gegenseitig aufeinander einwirken, 2. müssen die stofflichen Mengen in einem gewissen Gleichgewicht stehen, und 3. sollen die aufeinander wirkenden Körper in möglichst kleine Teile zerlegt sein und miteinander in Berührung treten können — daher sind z. B. gerade die flüssigen Körper so

[1]) Vergl. Laßwitz, Atomistik I, 65 [1890].

leicht mischbar[1]). In Anlehnung hieran entstand nun eine schwerwiegende Frage: Beharren die Elemente in den Verbindungen, d. h. existieren die substantiellen Formen der Elemente unverändert weiter in den Mischungen (= Verbindungen) oder gehen die Elemente der Substanz nach in den Verbindungen unter?

Um diese Frage, die zugleich den Begriff der chemischen Verbindung betrifft, dreht sich der Kampf, den die Anhänger der Korpuskulartheorie mit den Aristotelikern führten. Einerseits hatte Aristoteles gelehrt, daß die Bestandteile in den Verbindungen „nicht untergegangen", sondern „verändert" seien, anderseits aber forderte er von einer Verbindung, daß sie ihrer ganzen Masse nach ein gleichmäßiges Kontinuum, ein Homogenes sei. Ist letzteres richtig, dann bietet es Schwierigkeiten, die erste Forderung zu verstehen; sind aber die Bestandteile wirklich formaliter in den Verbindungen (zusammengesetzten Körpern) noch erhalten, so sind die letzteren durch Aneinanderlagerung (Synthesis oder Synkrisis) minimaler Partikeln entstanden: dies besagt ja die Lehre Demokrits, die doch wiederum Aristoteles bekämpft, und im strikten Gegensatz zu ihr stellt er seine Forderung der Homogenität auf.

Es waren die Araber, welche in diesem Kampf eine maßgebende Rolle gespielt haben[2]). Syrische Christen, die als Aerzte unter den Arabern verkehrten, vermittelten diesen die Kenntnis der Schriften griechischer Philosophen — gab es doch schon vom 5. Jahrhundert an syrische Uebersetzungen des Aristoteles[3]). Vom 9. Jahrhundert ab werden die Werke des Aristoteles ins Arabische übersetzt und finden unter den arabischen Gelehrten Verbreitung und Deutung. Diese arabischen Uebersetzungen und Kommentare dienen nun ihrerseits als die Quellen, aus welchen zuerst dem Mittelalter und den Scholastikern die Probleme über die Materie und die aristotelischen Elemente zuströmten. Die arabischen Gelehrten besaßen aber anderseits eine relativ reiche empirische Kenntnis der Natur, teils aus den Arbeiten ihrer hellenischen und syrischen Vorgänger, teils aus eigenen Erfahrungen[4]), ihr Denken trug einen naturalistischen Stempel, und

---

[1]) Vergl. Laßwitz, I, 235 ff. [1890].

[2]) Laßwitz, Atomistik I, 85, 170, 240, 450 [1890].

[3]) Ueber syrische Alchemie: vergl. M. Berthelot-Strunz, Chemie im Altertum und Mittelalter. Leipzig 1909, S. 34.

[4]) Ueber arabische Alchemie: vergl. Berthelot-Strunz, l. c. S. 49—89. — Eilh. Wiedemann, Journ. pr. Chem. **76**, 85, 105 [1907], sowie Beiträge aus der Geschichte der Chemie (von P. Diergart). Leipzig 1909, S. 234—252.

so suchten sie dann in ihren Kommentaren die Spekulationen griechischer Weisen mit der Naturerfahrung in Einklang zu bringen. Wie in der Chemie Geber (8. Jahrhundert), so behauptet in der Medizin Avicenna (Jbn-Sina 980—1037) während des ganzen Mittelalters eine führende Stellung. Als Vermittler von ausgedehnten Kenntnissen in der praktischen Chemie dient Geber [1]) in der Folge auch als eine Autorität für die alchemistische Lehre von der Transmutation der Elemente: nach ihm bezw. nach den arabischen Alchemisten aus dem 13. Jahrhundert sind die Metalle zusammengesetzte Körper, sie entstehen aus den drei Prinzipien Sulfur, Arsenicum und Argentum vivum, welche jedoch nicht die gewöhnlichen Stoffe, sondern in einem veränderten Zustand sind. Der Canon medicinae des Avicenna wird das Lehrbuch, nach welchem Jahrhunderte hindurch die Aerzte sich bildeten und richteten, seine theoretischen Ansichten über das Stoffproblem sind aber der Ausgangspunkt für den Kampf gegen Aristoteles: nach Avicenna sind die Elemente als Körper zu betrachten, welche die ersten Teile der zusammengesetzten Stoffe sind und in diesen ihre Formen unverändert und unverletzt behalten, d. h. es gibt keine Metalltransmutation und die Elemente beharren substantiell in den Verbindungen. Auf Avicenna als Gewährsmann fußt Albertus Magnus (1193—1280); die Ursache für die Entstehung der Mischungen (chemischen Verbindungen) findet er in dem Einfluß „der himmlischen Sphären", dagegen hebt er hervor, daß die substantiellen Formen der Elemente in den Verbindungen unverändert erhalten bleiben. Gegen Albertus tritt sein berühmter Schüler Thomas v. Aquino (1225 bis 1274) auf; er weist die Ansichten von Albertus Magnus und Avicenna zurück und leugnet das Beharren der Elemente in den Mischungen. Die große Schule der Thomisten übernimmt nun die fernere Bekämpfung der Lehre des Avicenna. Doch die Zahl der Anhänger der Lehre vom Beharren der Elemente in den Verbindungen wächst mit den Jahrhunderten, teils gehen sie auf Albertus Magnus zurück, teils schließen sie sich — als Mediziner — direkt Avicenna an, so z. B. der berühmte Fernel (gest. 1558), so endlich der Arzt und Schüler des Avicenna Daniel Sennert (1572—1637), der Erneuerer der physikalischen Atomistik in Deutschland.

Die erste Anregung zur Wiederaufnahme der Grundgedanken der Atomistik als eines Rüstzeuges der Naturerkenntnis geht von

[1]) Ueber die Kenntnisse des echten „Geber" und die später ihm zugeschriebenen Werke cf. Berthelot-Strunz, l. c. S. 53 ff.

Nikolaus Cusanus (1401—1464) aus[1]). Nach ihm ist das Erkennen des Objekts ein geistiges Messen; gemäß der Betrachtung durch den Geist gelangt man schließlich zu einem aktuell Unteilbaren, zu einem Atom, das eine endliche Größe darstellt. Zum Vergleich der verschiedenen Körper ist das beste Mittel ihr spezifisches Gewicht, und in der Wage besitzen wir überhaupt ein Hilfsmittel zur Feststellung gesetzlicher Tatsachen in der Natur. So weist er darauf hin, daß eine exaktere Erforschung der organisch-physiologischen Vorgänge (z. B. Wachstum der Menschen und Pflanzen) durch Wägung ermöglicht werden würde, ein Hinweis, der erst von van Helmont zwei Jahrhunderte nachher in die Tat übertragen wurde.

In der Folge gehen nun die beiden Probleme — Unverwandelbarkeit der Elemente und atomistische Gliederung der Materie — meist nebeneinander, teils werden beide Anschauungen von ein und demselben Denker, teils die eine oder die andere allein vertreten. Während der vielverkannte geniale Paracelsus (1493—1541) und dessen Schule mit aller Entschiedenheit das Dogma von der Einfachheit der vier aristotelischen Elemente (Wasser, Erde, Luft, Feuer) verwirft, die Elemente nicht auf Qualitäten, sondern auf Substanzen zurückzuführen fordert und als solche substantiellen Elemente aller Dinge drei Grundbestandteile: Merkurius, Sulfur und Sal (die nicht die gewöhnlichen Körper sind) hinstellt; während Telesio (1508—1588) besonders die Erhaltung der Materie und der an sie gebundenen Kraft hervorhebt, van Helmont (1577—1644) das Wasser als ursprünglichstes Element und aus den absoluten einfachen drei Substanzen Merkurius, Sal und Sulfur gebildet ansieht und gleichzeitig, auf Grund seiner analytischen Kenntnisse, das Fortbestehen gewisser Edelmetalle (z. B. Gold und Silber) in ihren Lösungen trotz ihres Verschwindens annahm, tritt van Goorle (geb. 1592) gleichzeitig als überzeugter Verfechter der Atomistik auf, er schließt die Luft aus der Zahl der Elemente aus, nimmt nur Erde und Wasser als Bestandteile der Verbindungen an und lehrt, daß kein Element in ein anderes umwandelbar ist[2]).

Als Erneuerer der physikalischen Atomistik in Deutschland ist Daniel Sennert zu betrachten. In seiner 1619 erschienenen Schrift[3]) „De chymicorum . . .“ spricht er sich bestimmt für das Bestehen der Körper aus kleinen unveränderlichen Elementarteilen aus; die

[1]) Vergl. Laßwitz, Atomistik I, 274 ff. [1890].
[2]) Vergl. Laßwitz, l. c. S. 294 ff., 455 ff.
[3]) Vergl. Laßwitz, Atomistik I, 436—454 [1890].

Lösung von Metallen in Säuren und von Salzen in Wasser wird durch eine Zerteilung der Stoffe in Korpuskeln (Atome) erklärt. Die Elementarteile bewahren überall ihre Eigenart, denn wenn Silber und Gold legiert werden, so vereinigen sich ihre Atome aufs innigste, aber jedes behält seine bestimmte Form, d. h. Gold bleibt Gold und Silber bleibt Silber; die Atome der Elemente diffundieren nicht nur und treten in andere Körper ein, sondern sie bilden auch Mischungen (chemische Verbindungen) untereinander.

Den bedeutendsten Verteidiger und Interpreten fand die antike Atomistik in Pierre Gassendi[1]) (1592—1655). Bei ihm gilt der Grundsatz: Aus nichts kann nichts geschaffen werden und nichts kann in nichts verwandelt werden; es bleibt die Materie als das Unerschaffbare und Unzerstörbare. Sie läßt sich teilen bis zu einer äußersten Grenze — diese resultierenden kleinsten Teile sind demnach Materie und von bestimmter Größe, wir nennen sie Atome (oder nach Cicero Corpuscula). Diese Atome unterscheiden sich durch ihre Größe, Gestalt und Schwere; sie treten miteinander zusammen in verschiedener Ordnung und Lage. Hierbei gruppieren sie sich zuerst zu kleinsten Konkretionen oder Molekeln („moleculae" — dieser Begriff wird also hier zuerst eingeführt) und dann zu immer größeren und größeren Körpern. Die Wirkungsfähigkeit der Körper liegt einzig in der Bewegung der Atome — in den Körpern befinden sich außerordentlich kleine Zwischenräume, Gänge oder Poren. Die Auflösung vollzieht sich nun derart, daß die Poren des Solvens — infolge der ständigen Bewegung der materiellen Teilchen — von den Partikeln des aufzulösenden Stoffes ausgefüllt werden; so z. B. füllen bei der Sättigung die kubischen Partikeln des Kochsalzes alle kubischen Hohlräume des Wassers aus — das Wasser enthält jedoch gleichzeitig noch andersgestaltete Poren, da das mit Steinsalz gesättigte Wasser doch noch Teilchen anderer Salze (z. B. Alaun) aufzunehmen vermag: Lösung tritt also ein, wenn die Gestalt der Poren des Solvens der Gestalt der Korpuskeln des aufzulösenden Stoffes entspricht.

Als einen selbständigen Korpuskularchemiker und Vorläufer von Boyle haben wir Joachim Jungius[2]) (1587—1657) hier anzuführen; er lehrt: „Worin ein jeder Körper zuletzt aufgelöst wird, daraus als ersten Bestandteilen ist er auch zusammengesetzt, und umgekehrt" — hier finden wir also den Grundsatz ausgesprochen, daß

[1]) Vergl. Laßwitz, Atomistik II, 126—188 [1890].
[2]) Vergl. Laßwitz, Atomistik II, 245—261 [1890].

die ersten Prinzipien Stoffe sind. Wie seine Vorgänger, nimmt er Atome und Poren an. Die Wechselwirkung der Atome, d. h. die Nebeneinanderlagerung oder Durchmengung bei der Mischung (Auflösung und chemischen Verbindung) geschieht infolge der Gestalt und Lage der Poren und Atome, doch ist dazu noch etwas anderes erforderlich; erst nennt er diese Ursache familiaritas sive affinitas, dann cohaesio partium, endlich verbessert: cohaesivitas permistrorum h. e. aptitudo cohaerendi. Für die Bildung der „Mischung" kommt ihm schließlich nicht die unbestimmte Sympathie oder Verwandtschaft in Betracht, sondern eine anschauliche mechanische Ursache, die durch geeignete Oberflächengestaltung gegebene „Tauglichkeit zum Zusammenhängen". — Hier wollen wir noch einschalten, daß die Lehre von der Erhaltung der Art eines Stoffes in seinen verschiedenen Kombinationen mit anderen Stoffen in John Mayow (1643—1679) einen besonders überzeugten Anhänger fand. Er beobachtete z. B., daß Salmiak aus Salzsäure und Ammoniak entsteht, einerseits jedoch durch Pottasche das Ammoniak, durch Vitriolöl dagegen die Salzsäure wieder erscheinen ließ. (Vergl. de Sal-nitro et Spiritu nitro-aero, XIV. Kap., S. 232 [1674].)

Die Korpuskulartheorie gelangte zu besonderem Ansehen, als der große Rob. Boyle (1627—1691)[1] sie in seinen Spekulationen und Untersuchungen zur Anwendung brachte; dieselbe Theorie fand die weiteste Verbreitung dank dem Lehrbuch von Lemery, „Cours de Chymie" (zuerst 1675 erschienen), welches in zahlreiche Sprachen übertragen wurde und bis ins 18. Jahrhundert hinein im Gebrauch war; nach Lemery entstanden die chemischen Vorgänge überhaupt durch das Ineinandergreifen der Spitzen der einen Art Partikeln — so auch z. B. des Solvens — in die Poren des anderen Körpers, die Auflösung (z. B. der Metalle in Säuren) hängt von der Größe und Zahl dieser Poren ab. Hinsichtlich des Lösungsphänomens heißt es wörtlich: „Les dissolvans agissent selon des differens pores qu'ils rencontrent"[2].

Um eine deutlichere Vorstellung von diesen Ansichten Lemerys zu geben, wollen wir dasjenige hierhersetzen, was er von der Eigenart der Säuren und Alkalien sagt[3]. „Comme on ne peut pas mieux expliquer la nature d'une aussi cachée qu'est celle d'un sel, qu'en admettant aux parties qui le composent, des figures qui repondent à

[1] Vergl. Laßwitz, Atomistik II, 143, 490 [1890].
[2] Lemery, Cours de Chymie. Leyden 1716, S. 468 ff.
[3] Lemery, Cours de Chymie. S. 22, 23 [1716].

tous les effets qu'il produit; je diray que l'acidité d'une liqueur consiste dans des particules de sels pointuës lesquelles sont en agitation; & je ne crois pas qu'on me conteste que l'acide n'ait des pointes, puisque toutes les experiences le montrent; il ne faut que le goûter pour tomber dans ce sentiment: car il fait des picottements sur la langue semblables ou fort approchans de ceux qu'on recevroit de quelque matière taillée en pointes très-fines; mais une preuve démonstrative & convaincante que l'acide est composé de parties pointuës, c'est que non seulement tous les sels acides se crystalisent en pointes, mais toutes les dissolutions de matières differentes faites par les liqueurs acides, prennent cette figure dans leurs crystallisation. Ces crystaux sont composés de pointes differentes en longeur & en grosseur les unes des autres, & il faut attribuer cette diversité aux pointes plus on moins aiguës des differentes sortes d'acides; c'est aussi cette difference en subtilité de pointes qui fait qu'un acide penetre & dissont bien un mixte qu'un autre ne peut pas rarefier." Die scharfe Wirkung der Säuren auf die Zunge und die Kristallform sind also Beweise für die spitze Gestalt der Partikeln; je nach der Feinheit dieser Spitzen ist die Stärke, ist die lösende Wirkung der verschiedenen Säuren eine verschiedene. Wie sind nun die Alkalien beschaffen? Darauf antwortet Lemery folgendermaßen: „... L'alcali est une matière composée de parties roides & cassantes dont les pores sont figurez de façon, que les pointes acides y étant entrées, elles brisent & écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement." Die Säurepartikeln treten also, vermöge ihrer Bewegung, mit ihren Spitzen in die Poren der starren und zerbrechlichen Alkalipartikeln, dadurch entsteht die Auflösung und Salzbildung.

Rob. Boyle[1]) nimmt eine einzige, ursprüngliche Materie an; die chemische Erfahrung zeigt eine Teilung der Körper in Korpuskeln oder Partikeln. Die Grundeigenschaften aller Materie sind Größe, Gestalt und Bewegung (dieser Korpuskeln).

In seinem „Sceptical Chymist" (zuerst 1661 erschienen) stellt Boyle gleich im Anfang folgende Proposition auf: „It seems not absurd to conceive, that at the first production of mixt bodies, the universal matter ... was actually divided, into little particles, of several sizes and shapes, variously moved." Daselbst heißt es weiter

[1]) Ich zitiere nach: The Works of Rob. Boyle. London 1772, Bd. I, S. 474, 507, 531, 562, 638; Bd. II, S. 98.

hinsichtlich des Begriffs „Element“: „Nothing is element but what is homogeneous“ (l. c. 531). Und weiter doziert er (Scept. Ch., part VI): „I now mean by elements ... certain primitive and simple, or perfectly unmingled bodies; which not being made of any other bodies, or of one another, are the ingredients, of which all those called perfectly mixt bodies are immediately compounded, and into which they are ultimately resolved“ (l. c. 562). Die erwähnten kleinen Partikeln oder Korpuskeln der verschiedenartigen Elemente treten nun ihrerseits zusammen und geben die Mischungen. Dabei unterscheidet Boyle zwei Klassen: „mistions“, mixtures“, in welchen die Bestandteile ihre Eigenschaften beibehalten (z. B. ein blaues und gelbes Pulver, die eine grüne Mischung geben, welche aber durch ein gutes Mikroskop jeden einzelnen farbigen Bestandteil erkennen läßt), anderseits jedoch „concretions or resulting bodies“, „compounded mass“, wie z. B. Sacharum saturni, das aus Minium und Weinessig resultiert und ein süßes Salz ist, „exceedingly differing from both its ingredients“ (l. c. S. 507 f.).

Den Lösungsvorgang erklärt er folgendermaßen (vergl. seine Abhandlung vom Jahre 1663: „Of the Usefulness of Natural Philosophy“, Part II, sect. I, essay III): „... The operation of dissolvents are so determined by various textures of bodies, on which they are employed, that a liquor, which is capable to corrode a more hard and solid body, may be unable to fret in the small parts in the least another more soft and thin, if of a texture indisposed to admit the small parts of the menstruum.“ In seiner Abhandlung „Of the Producibleness of Chymical Principles“ (part IV), wo er vom Quecksilber spricht, kommt er auf die Amalgambildung und schreibt: „I considered then, that amalgamation being, in effect, but a kind of dissolution of metals in a menstruum or fluid body (for such mercury is, in reference to them), there is no necessity, that the solvent should find in the metal a copious ingredient just of its own nature; for dissolution depends not so much upon the pretended cognation between the solvent and the body it is to work on, as upon the congruity, as to size and figure, between the pores of the latter and the corpuscles of the former“ [1]).

Bei all diesen Erklärungsversuchen des Lösungsphänomens fällt ein Umstand auf: immer handelt es sich um die Einwirkung eines

[1]) l. c. t. I, p. 638.

flüssigen Körpers auf einen festen, d. h. auf ein „Salz", eine Erde oder ein Metall. Lösung ist kurzweg Flüssigmachung. Von einer Auflösung eines flüssigen (oder gasförmigen) Körpers in einem flüssigen Solvens ist überhaupt nicht die Rede; die faktische Unterlage für diese Art von Lösungen ist noch nicht gegeben.

Das Studium der Auflösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten beginnt erst seit der Entdeckung Réaumurs (1733) von der Volumkontraktion beim Mischen von Flüssigkeiten. Diese Untersuchung lautet[1]): „Ueber das Volumen der Flüssigkeitsgemische; Untersuchung der Frage, ob zwei vermengte Flüssigkeiten ein Volumen haben gleich der Summe der Teilvolumina, oder ob dasselbe größer oder kleiner sei, als die Summe der Bestandteile." Wodurch entsteht nun diese Volumverminderung beim Vermischen von Wasser mit Alkohol, mit Vitriolöl, mit Salpetersäure u. s. w.? „Gibt es leere Stellen in einer oder in beiden Flüssigkeiten, die sich füllen bei der Mischung?" fragt Réaumur. „Die uns geläufigen Lösungen sind die von festen Körpern in flüssigen," sagt er. „Die Säuren (les eaux fortes) zerteilen die härtesten und schwersten Metalle in so kleine Teilchen, daß sie in der Flüssigkeit sich erhalten, gleichsam in ihr schweben können. Wir sehen täglich Lösungen von Salzen, Zucker u. s. w. in Wasser; wir sind aber nicht gewohnt, Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten zu sehen. Dennoch muß es solche geben; eine Flüssigkeit, deren Teilchen feiner sind, wird eine andere, gröbere auflösen, sie wird die Molekeln der letzteren zerteilen, und das gilt ganz in demselben Sinne, wie wir von Auflösung fester Stoffe in Flüssigkeiten reden; wie Wasser Zucker löst, so löst auch Wasser dicken Sirup . . . Was wir vom Wasser und Sirup sagen, können wir auf viele Flüssigkeiten übertragen, insbesondere auf Wasser und Weingeist." Die Erklärung dieser Art von Lösungen ist ganz im Sinne der Korpuskulartheorie. In dem Weingeist müssen noch leere Stellen vorhanden sein, die Wasser aufnehmen können; die Flüssigkeiten können wir „gewissermaßen als ein schwammiges Gebilde ansehen, so daß eine beträchtliche Wassermenge aufgenommen werden kann ohne merkliche Vergrößerung des Volumens." Wiederum wird dies durch den Zucker veranschaulicht. „Auch der härteste Zucker ist schwammig, das ist sogar beim bloßen Anblick bemerkbar, und wir können uns nicht von der Vorstellung befreien, daß Lücken in allen festen Salzen bestehen, auch wenn wir sie nicht sehen. Grobe Salz-

[1]) Ich zitiere nach Ostwalds Klassikern Nr. 57, S. 103—115.

kristalle, große Salzwürfel bestehen aus zahllosen kleinen Kristallen, Nadeln, Würfelchen u. s. w., die zwischen einander Lücken haben, die beim Lösen von Wasser erfüllt werden. Man weiß sogar, daß in einigen Salzen, obgleich sie fest sind, eine große Menge Wasser eingeschlossen ist.“ Die letztere Bemerkung erfaßt das Wesen des Kristallwassers, das erst zu Anfang des 19. Jahrhunderts seine Deutung erfahren sollte. Die stärksten Säuren (z. B. Vitriolöl) bestehen nun aus „Kristallen und Nadeln, die selbst wieder aus Kristallen und Nadeln zusammengesetzt sind. Wasser in größerer Menge zerteilt die letzteren und füllt die Lücken aus, in welche es vorher nicht eindringen konnte. Daher der Volumenschwund bei neuem Wasserzusatz oder nach vollkommener Auflösung.“ Es tritt also hier der Gedanke einer allmählichen Aufspaltung der Partikeln in immer einfachere bezw. einer Dissoziation entgegen.

Réaumur war Physiker und Techniker. An seinem Beispiel sehen wir, daß und in welcher Form die Korpuskulartheorie noch im Jahre 1733 zur Anwendung gelangte. Die durch Newton inaugurierte neue Erklärungsweise findet also bei Réaumur noch keinen Widerhall. Doch allmählich tritt eine Durchmischung der Lehren der Korpuskularphysiker mit der durch Newton eingeführten Ansicht von der gegenseitigen Anziehung der Partikeln ein. In dieser Gestalt, wo das Alte sich mit dem Neuen gepaart hat, finden wir die Deutung des Auflösungsphänomens noch um 1750 bei den Physikern.

P. van Musschenbroek[1]) sagt, nachdem er konstatiert hat, daß für die Auflösung eine anziehende Kraft (vertu attractive) erforderlich sei: „Les corps se dissolvent les uns les autres, lorsqu'ils se réduisent mutuellement en plus petites parcelles, en sorte qu'ils se mêlent et s'incorporent . . . Tous les sels se fondent dans l'eau, par ce que les parties salines attirent avec force les parties aqueuses, lesquelles, se jettant avec violence sur le sel, pénétrent dans ses pores, détachent quelques petits morceaux de ses parties solides, se confondent avec elles, et nagent ensuite ensemble.“ Von der Auflösung der Metalle heißt es ganz im Sinne von Lemery: „La fonte des métaux se fait aussi de cette manière dans leurs dissolvans, ausquels les chymistes donnent le nom de Menstruës, qui sont ordinairement composés des parties aiques, pointuës, ou incisives, lesquelles sont attirées avec beaucoup de force par le métaux, ce qui fait que ces

[1]) P. van Musschenbroek, Essai de Physique, Tome I, S. 331, 269 [1751].

menstruës pénétrent profondément dans toutes les ouvertures, comme autant de coins et di poinçons, qu'ils mettent en pieces toutes les parties, et qu'ils les divisent quoiqu'elles tiennent fortement les unes aux autres."

Die Auflösung erscheint also nach der Korpuskulartheorie als eine mechanische Aufteilung des Körpers im Solvens. Es entsteht dann die Frage: woher kommt es, daß die aufgelösten Teilchen in dem Lösungsmittel schweben, da sie oft schwerer sind, als das letztere? Joh. Bernoulli [Disp. de Efferv. et Ferment. § 23 (1690)] erklärt dies durch die außerordentliche Kleinheit der Partikeln, wodurch die besondere Schwere jedes Teilchens durch den Reibungswiderstand desselben in der Flüssigkeit ausbalanciert wird. Freind (Praelectiones chymicae, 1709) führt in ähnlicher Weise dieses Schweben im Solvens auf das vergrößerte Verhältnis der Oberflächen der durch das Auflösungsmittel äußerst klein gewordenen Teilchen gegen ihre Schwere zurück.

Es muß noch bemerkt werden, daß nicht alle Chemiker und Physiker dieser Zeitperiode die Lehre von den Poren und die allzu mechanistische Deutung des Lösungsvorganges akzeptierten. Wir wollen zweier berühmten Autoren Erwähnung tun. Fried. Hoffmann [in seinen weitverbreiteten Observat. physico-chymicarum selectiorum libri III (1722)] spricht sich direkt gegen die Porentheorie aus (observatio VIII): „solutio corporum non fit per susceptionem in poros"; nach ihm vollzieht sich die Auflösung durch Vereinigung des Lösungsmittels mit dem betreffenden Stoff. Als zweite Autorität nennen wir den Begründer der Phlogistontheorie G. E. Stahl. In dem Werk „Einleitung zur Grund-Mixtion derer Unterirrdischen mineralischen und metallischen Cörper. Leipzig 1720" diskutiert er auch ausführlich die Auflösung (S. 20—43) und die verschiedenen Theorien des Lösungsvorganges. Er betrachtet die Möglichkeit 1. eines rein mechanischen Vorganges, einer bloßen Trennung der Partikeln in der Art eines Keiles oder Riegels, oder auch in der Art „eines Stoßes oder Anlauffs eines Cörpers an den andern, und folglich nur durch einen formalen influxum", und 2. „... per modum apprehensionis einer Umfassung, oder einer sehr genauen Application an dieselbe particulam." Er kommt zu dem Schluß, daß die Solutionen „materialiter und nicht bloß formaliter vor sich gehen" ... „daß vielmehr und auf unzählbare Art offterer diese Trennung per modum apprehensionis & tenacis cohaesionis durch eine Ergreiffung und feste Anhängung ausgeführet werden"; er schließt: „Nemlich, es steckt

eine würckliche Verwandschafft und Gleichheit zwischen dem solvente und solvendo“. . . . „Gleich und Gleich schickt sich zusammen fürnemlich in aggregatione“ (l. c. S. 27, 38). —

Neben der wechselseitigen Gestalt der Korpuskeln und der Zwischenräume als der Ursache für den Lösungsvorgang (siehe insbesondere Gassendi, Deschales, Lemery, Boyle) werden noch andere Momente herangezogen. G. E. Hamburger [1]) (mit ihm Ludolff u. a.) findet (1741) die Ursache in der Schwere der aufzulösenden und in der Leichtigkeit der auflösenden Materie — vermöge derselben soll ein flüssiger leichter Körper einem festen und schweren anhangen, denselben durchdringen und flüssig machen. Dem gegenüber wurde geltend gemacht (z. B. von Wallerius), daß auch schwere Solventien leichte Körper auflösen können, sowie daß schwere Körper nicht in jedem leichten Lösungsmittel flüssig werden. — Neben dem spezifischen Gewicht wurden noch weitere mechanische Ursachen ins Feld geführt. So unternimmt es M. Lomonossow [2]) (1747), die in den Körpern eingeschlossene Luft als Grund für die Auflösung darzutun: diese Luft soll im Verein mit der im Solvens enthaltenen zu ihrer ursprünglichen Elastizität gelangen, infolgedessen die Körper auseinanderreißen, also die Teile des aufzulösenden Körpers durch eine schwingende Bewegung abstoßen.

Um dieselbe Zeit, als die auf dem Boden der Korpuskulartheorie errichteten mechanischen Erklärungen des Lösungsphänomens herrschten, begegnen wir auch einer anders gearteten Vorstellung über die Lösung. Es ist Sir Digby (1603—1665), welcher lehrt [3]), daß das Wasser nicht, wie Gassendi es will, die Salzteilchen in seine Poren aufnimmt, und daß nicht die Gestalt der letzteren die Auflösung erklärt: vielmehr geschieht die letztere so, daß jedes Teilchen Salz je einem Teilchen des Wassers inkorporiert wird. Diese Ansichten klingen stark an die moderne Molekular- und Hydrattheorie an und verdienen daher ein erhöhtes Interesse. Zu ihrer Zeit blieben sie aber unbeachtet und ohne Wirkung auf die dominierende Rolle der Korpuskulartheorie während des ganzen 17. Jahrhunderts.

Wir verlassen die Erklärungsversuche der Auflösungen mit Hilfe der Korpuskulartheorie. Sie galten einst für geistvoll und befriedigten während eines Jahrhunderts den Scharfsinn der hervorragendsten

---

[1]) G. E. Hamburger, Elem. Phys., §§ 241 ff. [1741].

[2]) M. Lomonossow, Nov. Comment. Petropol., 1747/48, S. 245 ff.

[3]) Vergl. Laßwitz, Atomistik II, 199 [1890].

Denker und Naturforscher. Diese Epoche war ein naturgemäßer, notwendiger Abschnitt in der Entwicklung unserer chemischen Ansichten und Erfahrungen; diese Epoche schuf das Baumaterial für unsere moderne Atomtheorie. Trotz alledem wird die korpuskulartheoretische Deutung des Lösungsphänomens von einem Fourcroy[1]) (1801) folgendermaßen kritisiert: „Cette explication mécanique de la dissolution n'est pas seulement un roman ridicule, mais une très-fausse interprétation du phénomène même auquel on l'avait appliquée."

III. Kapitel.

Das Lösungsphänomen im Zusammenhang mit der chemischen Anziehung. Newton, Boerhave, Buffon, Wenzel, T. Bergman, Guyton de Morveau, Baumé, Wiegleb, Wallerius. Prinzip der Aehnlichkeit. Natur der Lösungsmittel.

Eine neue Richtung wurde erst zu Beginn des 18. Jahrhunderts durch Isaak Newton (1642—1726) begründet. Ausgehend von seinen großen Entdeckungen über die Gesetze der Bewegungen im Himmelsraum, versuchte Newton auch die gegenseitige Wirkung der kleinsten Körper, der chemischen Partikeln, durch analoge Gesetze zu regeln. In seinen „Opticks" (1704) legt er diese Ansichten dar.

In der Frage 31 behandelt er eingehend die chemischen Phänomene. „Have not the small Particles of Bodies certain Powers, Virtues or Forces, by which they act at a distance, . . . also upon one another for producing a great Part of the Phaenomena of Nature? . . . For when Salt of Tartar runs per Deliquium, is not this done by an Attraction between the Particles of the Salt of Tartar, and the Particles of the Water, which float in the Air in the form of Vapours?" Bekundet sich diese Attraktion nicht auch beim Reagieren der Säuren auf Metalle, bei der wechselseitigen Umsetzung von Salzen, bei der schwierigen Abgabe der Säuren aus den Salzen durch Erhitzen? Und wenn die an Metall gebundene Säure einen anderen Geschmack besitzt, ist es nicht „because the Acids adhere to the metallic Particles, and thereby lose much of their Activity?" Wenn eine kleine Quantität Salz sich in viel Wasser löst, so sinken die Salzpartikelchen trotz

---

[1]) Fourcroy, Système des Connaissances chimiques, Tome I, S. 71 [1801].

ihrer größeren Dichte nicht zu Boden, sondern diffundieren in das gesamte Wasser. „And does not this impley that the Parts of the Salt or Vitriol recede from another, and endeavour to expand themselves and get us far asunder as the quantity of Water in which they float, will allow? And does not this Endeavour imply that they have a repulsive Force by which they fly from one another, or at least, that they attract the Water more strongly than they do one another[1])".

Damit war ein neues Moment in die Chemie gebracht worden; an die Stelle der Gestalt, der Form der einzelnen Partikeln, tritt eine Kraft, die wechselseitige Anziehung der letzteren. Eine Umformung der Lehre Newtons wird alsbald von dem berühmten Chemiker Herm. Boerhave vollführt: dank dem Ansehen und der Verbreitung seines Werkes „Elementa Chemiae" (1732) werden die Ansichten Boerhaves für die fernere Entwicklung der Lehre von den Lösungen maßgebend. Zu den Eigenschaften der rohen Materie gehört die Verbindungskraft „vis attractrix", auch amicitia, amor genannt; infolge dieser Kraft treten die Körper zu Verbindungen zusammen. (S. auch oben G. E. Stahl.)

Wie wirkt nun das Lösungsmittel? Wir entnehmen seinen Elementa folgende Ausführungen[2]):

„Aus der Natur des Lösungsmittels folgt, daß wenn es auf einen Körper einwirkt, es in gleicher Weise sich auflöst wie der Körper, den es auflösen will", „die Partikeln des Lösungsmittels und diejenigen des aufgelösten Körpers vereinigen sich gänzlich nach der Auflösung, um einen neuen homogenen Körper zu bilden".

„. . . Welches die Ursache hierfür auch sein mag, man muß sie gleicherweise in dem Solvens und in dem gelösten Körper suchen. Sie ist ihnen gemeinsam und wirkt reziprok in dem einen und in dem andern" (S. 677).

„. . . Es scheint, daß alles was wir bisher von der Wirkung der Lösungsmittel kennen, daher rührt, daß deren Teile mit den zu lösenden Teilen eher sich zu vereinigen (associare) als sie zu fliehen und abzustoßen trachten. Es handelt sich also um keine mechanischen Wirkungen oder um heftige Propulsionen oder um Feindschaft, sondern vielmehr um eine Freundschaft (amicitia), wenn man diesen

[1]) I. Newton, Opticks (zuerst 1704 erschienen). Ich zitiere nach der IV. Ausgabe, London 1730, S. 350—382.

[2]) H. Boerhave, Elementa Chemiae. 1732, Bd. I, „De menstruis", S. 669 bis 741.

Namen einer Tendenz zur Verbindung geben kann" (S. 678). „Particulae solventes et solutae ... se affinitate suae naturae colligant in corpora homogenea" (S. 677).

„Die Veränderungen also, welche die Lösungsmittel an den Körpern hervorbringen, scheinen insbesondere von einer engen Vereinigung zwischen den kleinsten Partikeln des Solvens und des gelösten Körpers herzurühren" (S. 680).

„Es gibt viel weniger Solventien, welche durch eine rein mechanische Kraft lösend wirken, als man gewöhnlich glaubt. Die Auflösungen von Eis durch Wasser, von Wasser durch Wasser, von Alkohol durch Alkohol und mit einem Wort von Flüssigkeiten durch Flüssigkeiten derselben Art bilden diese Kategorie" (Elem. Chem. I, S. 688). ... „Wenn man jedoch sieht, daß die gelösten Korpuskeln mit den Partikeln des Solvens zusammenhängend und gleichförmig gemischt bleiben, selbst wenn sie in ihrem Gewicht ganz erheblich voneinander abweichen" (ibid. S. 687), so wird man glauben, daß es eine besondere Eigenschaft ist, welche in dem Solvens gegenüber dem gelösten Körper, und in dem letzteren gegenüber dem Solvens sich betätigt. „Diese Eigenschaft bewirkt, daß die Elemente des einen angezogen werden von den Elementen des andern, ... sich vereinigen und eine Unmenge neuer Arten von Stoffen bilden." Weitere Gründe für die Annahme besonderer Kräfte beim Lösungsprozeß sind die verschiedenen Gradstufen, nach welchen die Partikeln des Solvens mit denjenigen der gelösten Stoffe zusammenhängen (S. 788), wodurch ebenfalls eine große Mannigfaltigkeit der neugebildeten Stoffe bewirkt wird. Was insbesondere das Wasser als Solvens betrifft, so sagt Boerhave, daß gewisse Salze die Eigenschaft besitzen, das Wasser durch eine Art Anziehung an sich zu binden, daß daher zwei Kräfte wirksam sind, von denen die eine die lösende, die andere eine anziehende Kraft ist (l. c. 730). Er macht ferner darauf aufmerksam, daß jedes Salz vom Wasser nur in bestimmter Menge gelöst werden kann, sowie daß die an einem Salz gesättigte Lösung nicht mehr „ein anderes Salz von einem verschiedenen Habitus" aufzulösen vermag (ibid. 730). Es vereinigt sich also das Wasser mit jedem Salz in einer spezifischen Weise, mit verschiedener Stärke und in verschiedenem Grade, wobei die ursprünglichen Eigenschaften beider, des Solvens und des gelösten Körpers, sich ändern, oft unter Wärmeerscheinungen; das Salz verteilt sich in dem Wasser vollkommen homogen, ohne daß es durch sein anderes spezifisches Gewicht zur Scheidung gebracht werden könnte.

Wenn man alles erwägt, so wird man glauben müssen, „daß alle die chemischen Lösungen — mit Ausnahme einer kleinen Zahl, die rein mechanisch sind — ausschließlich das Resultat einer Attraktion und Repulsion sind, welche zwischen den Teilchen des Solvens und des gelösten Körpers besteht . . .“ (S. 849).

Boerhaves Ansichten lassen sich kurz folgendermaßen formulieren:

Da bei der Auflösung Wärmeentwicklung[1]), Verschwinden der charakteristischen Eigenschaften der Bestandteile, deren Nichtentmischbarkeit trotz der verschiedenen spezifischen Gewichte, die Homogenität in den kleinsten Teilchen auftritt, und da jedes Salz vom Wasser nur in einem bestimmten Verhältnisse gelöst wird, so ist die Lösung das Resultat einer besonderen Verbindungskraft, Verwandtschaft, vis attractrix, auch amicitia, amor genannt, welche wechselseitig zwischen Lösungsmittel und aufzulösendem Stoff wirkt; beide sind daher chemisch aktiv und die Lösung ist ein chemischer Vorgang.

An Lösungsmitteln führt Boerhave (l. c.) auf: Die 6 Metalle Gold, Silber, Kupfer, Blei, Eisen und Zinn, die „Halbmetalle“ Antimon, Zinnober, Wismut, Markasite, Zink; geschwefelte „Fossilien“ Schwefel, Arsenik, Operment, Kobaltum, — dann Quecksilber (bezw. die Amalgame); und schließlich behandelt er besonders ausführlich die von den Chemikern gemeinhin als „Menstruen“ bezeichneten Solventien: Wasser, Oele (z. B. Olivenöl, Leinöl, Terpentin); Weingeist; alkalische, saure und salzige Geister; fixes Alkali; Säuren; Neutralsalze (vergl. de salibus neutris menstruis, S. 821); alsdann das Universallösungsmittel oder Alkahest.

Es muß als ein charakteristischer Umstand hervorgehoben werden, daß, durch Newton und Boerhave angebahnt, die Lösungen ein immer steigendes theoretisches Interesse gewinnen. Ein bis dahin unbekanntes oder nur spekulativ gestreiftes Gebiet — die Lehre von der chemischen Verwandtschaft — ersteht und wird durch zahlreiche Versuche immer intensiver bebaut. Es ist Boerhave, welcher als erster unter der Lehre von den Lösungen seine Ansichten über die chemische Verwandtschaft darlegt. Bei den nachfolgenden Forschern vereinigen sich beide Arbeitsgebiete — die Lehre von den Lösungen und die Lehre von der chemischen Verwandtschaft — zu einem breiten Gebiet von Problemen. Wie z. B. bei Morveau wird die Chemie überhaupt als die Lehre von den Lösungen

[1]) Boerhave versuchte als erster mit Hilfe eines Fahrenheit-Thermometers die Messung der Temperatur bei chemischen Operationen.

aufgefaßt. Alle Aeußerungen der chemischen Affinitätskräfte fallen ins Gebiet der Auflösung; Auflösung heißt alles, ob es die Wirkung der Salpetersäure auf Metalle, die Wechselwirkung zwischen flüssiger Säure und Alkali, zwischen einzelnen gelösten Salzen, oder ob es die Auflösung von Kochsalz in Wasser ist. Der Begriff der Auflösung oder Lösung wird im breitesten Sinn gefaßt. Die Löslichkeit selbst wird zum Maßstab der Verwandtschaftskräfte. Es entstehen jene zahlreichen Verwandtschaftstabellen, die ihren Autoren oft nur Spott einbrachten („Tabellendrechsler" nannte man sie), die aber notwendige Vorläufer unserer heutigen Affinitätslehre waren. Als erster tritt Geoffroi (1718) mit einer solchen Tabelle hervor und schafft damit das Vorbild; in 16 Kolonnen wird das ganze Material tabelliert; so z. B. gibt die 10. Kolonne die Verwandtschaft (Löslichkeit) der Metalle mit Quecksilber, die 11.—15. das Verhalten der Metalle zueinander (Bildung von Legierungen), die 16. Kolonne endlich gibt die Verwandtschaft des Wassers (d. h. die Löslichkeit) zu Weingeist und den Salzen wieder. Weit vollständiger ist die Verwandtschaftstabelle von Gellert[1]) (1750). Sein Verfahren wird uns aus seinen eigenen Worten klarer werden[2]). „Da die meisten chimischen Arbeiten auf den verschiedenen Auflösungen der Körper beruhen, so habe gesucht selbige in diese Tabelle zu bringen, damit man sie auf einmal übersehen könne. Sie besteht aus 28 Reihen. Zu oberst einer jeglichen Reihe ist allemal das Zeichen desjenigen Körpers befindlich, mit welchem andere aufgelöset werden sollen, und unter diesem stehen die Zeichen derjenigen Körper, die sich mit ihm auflösen lassen. Dabey habe so viel als möglich eine solche Ordnung beobachtet, daß ich diejenigen Körper, die sich am schwersten auflösen lassen, am nähesten zu dem obersten Körper gesetzet, und die sich am leichtesten auflösen lassen am weitesten davon entfernt . . ."

Erwähnen wollen wir nur noch, daß weitere berühmt gewordene Tabellen von Erxleben und Weigel (1775), Wiegleb (1781), Torb. Bergman (1775 ff.) u. a. veröffentlicht wurden.

[1]) Bemerkenswert ist noch, daß schon (1750) Gellert (l. c. S. 170 f.) den Versuch macht, an Stelle der verschnörkelten alchemistischen Zeichen für die verschiedenen Stoffe Buchstaben einzuführen. So setzt er für Kobalt das Zeichen K, für Wismut = W, Zink = X, Kalk überhaupt = C. Um nun die Metalloxyde (Metallkalke) kurz zu bezeichnen, setzt er vor das Metall das Zeichen des Kalks, also Zinkoxyd = C.X, Wismutoxyd = C.W, Kobaltoxyd = C.K. Es ist dies das von Bergman (1780) nachher angewandte Prinzip (vergl. Kopp, Geschichte der Chemie, II, S. 424 [1844]).

[2]) Gellert, Anfangsgründe zur Metallurgischen Chimie, S. 173 [1750].

Das im 18. Jahrhundert erwachte Interesse für die Lösungsphänomene und das Bestreben, den Lösungsvorgang zu deuten, bekunden sich auch darin, daß zahlreiche Dissertationen, Monographien u. a. erscheinen. Wir nennen nur J. Chr. Rhiem (1717): De corporum solution.; Chr. L. Aeplinus (1736): Dissertatio physico-chemica de solutionis corporum chemicae fundamento; Alb. Fr. Faulhuber: Theoria solut. chemicae (1765), welche die Theorien der Lösungen behandeln; demselben Problem widmet auch M. Lomonossow [1]) seine Aufmerksamkeit, sowie J. H. Pott [2]) und Eller [3]). Die Auflösung der Metalle behandelt Monnet [4]), während J. D. Hahn [5]) insbesondere die Volumänderungen bei der Auflösung untersucht. —

Die von Newton zuerst in Frageform geäußerte Ansicht, daß Auflösung und Verwandtschaft in einer „Anziehung" ihren Grund haben, hat in der Folgezeit eine ungewöhnlich befruchtende Rolle gespielt. Newton selbst spricht sich über die Art dieser „Anziehung" sehr vorsichtig aus; indem er für die Bewegungen im Himmelsraum die Gravitation wirksam sein läßt, läßt er alle die kleinen Bewegungen der Partikeln hervorgebracht werden „by some other attractive and repelling Powers which intercede the Particles" [6]).

Es ist Buffon, welcher die Identität beider Arten von Anziehungen behauptet und hierbei eine neue Funktion einführt. Er sagt: [7]) „Les loix d'affinité sont les mêmes que la loi générale, par laquelle les corps célestes agissent les uns sur les autres; ces attractions particulières ne varient que par l'effet des figures des parties constituantes, parce que cette figure entre comme élément dans la distance." Des weiteren heißt es: „Die Figur, welche bei der Wirkung der himmlischen Körper aufeinander wegen ihres großen Abstandes voneinander für nichts gerechnet wird, macht bei einem kleinen oder gar keinem Abstande alles aus ... Die Gelehrten künftiger Jahrhunderte werden sich durch die Berechnung hier ein neues Feld von Kenntnissen eröffnen und vielleicht die Figur der Elemente der Körper bestimmen können."

---

[1]) Lomonossow, Nov. Comm. Petropol. Tome I, S. 245 ff. [1747—1748].

[2]) Pott, Exercitationes chymicae. Berlin 1738, S. 113—136.

[3]) Eller, Mém. de l'Acad. Berlin 1750, S. 67, 83 ff.

[4]) Monnet, Traité de la dissolution des métaux. Amsterd. 1775.

[5]) Hahn, Dissert. de efficacia mixtionis in mutandis corporum voluminibus. 1751.

[6]) I. Newton, Opticks, S. 372 [1730].

[7]) Buffon, Histoire Naturelle etc., De la Nature, seconde Vue. Tome I des Supplém., S. 75 u. 114; Tome 13, S. XII.

Als neu tritt hier ins Wirkungsfeld der chemischen Anziehung (Verwandtschaft) die Figur der Elemente (Atome) bezw. der Molekeln ein; die Größe der Verwandtschaft wird mitbedingt durch räumliche Faktoren, und die letzteren sind maßgebend für das physikalische und chemische Verhalten (Auflösung, Reaktionsverlauf u. s. w.) der Körper. Es ist dies in mehrfacher Beziehung beachtenswert und zeigt deutlich, wie gewisse Ideen unveräußerliche Bestandteile unseres Vorstellungskreises sind, zeitweilig latent bleiben, vergessen werden, um gleichsam plötzlich in einer neuen Gegenüberstellung wieder aufzutauchen. Die Atome Demokrits haben Gestalt und Gewicht. Die Korpuskulartheorie muß nach Jahrtausenden diese Vorstellung wiederbeleben; sie sucht alles durch Gestalt und Poren bei den Korpuskeln zu erklären, und gerät in Uebertreibungen. Die Newtonsche Lehre von der Anziehung vermag ihrerseits nicht alles zu deuten, da wird als neues Moment die uralte Lehre von der Rolle der Figur der Atome wieder aus dem menschlichen Vorstellungskreis hervorgeholt. — Es vergeht mehr als ein Jahrhundert, neue Probleme und Errungenschaften haben in der Chemie jene räumlichen Faktoren gänzlich überdeckt; da erscheinen spontan 1874 — gleichzeitig bei J. H. van't Hoff und Le Bel — die wiederum notwendig gewordenen Figuren der Atome und führen zu dem so scharfsinnigen und fruchtbaren Lehrgebäude der Stereochemie. Und es dauert nicht lange, da treten jene räumlichen Faktoren als notwendige Bestandteile auch in der Lehre von der chemischen Verwandtschaft — bei dem Studium der Reaktionsgeschwindigkeiten — als „sterische Hinderungen“ [1]) deutlich zu Tage.

Buffon schuf durch seine Verknüpfung der chemischen Verwandtschaft mit der Gestalt (Figur) der Molekeln und Atome das Vorbild für die Spekulationen und Untersuchungen einer ganzen Reihe der hervorragendsten Forscher. Wir nennen nur die Namen Wenzel, Torb. Bergman, Guyton de Morveau, Baumé, Wiegleb.

Wenden wir uns zuerst C. F. Wenzel[2]) zu. In seiner Lehre von der chemischen Verwandtschaft (1777) behandelt er auch die Lösungen und die Löslichkeit in Säuren, Alkalien, Wasser und Alkohol, — sämtliche Phänomene werden also als chemische be-

[1]) Vergl. M. Scholtz, Einfluß der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. Diese Sammlung 1899. A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie (1904); A. W. Stewart, Stereochemistry (1907).

[2]) C. F. Wenzel, Lehre von der Verwandtschaft der Körper. 1777, S. 8, 13, 26. Ueber Wenzels Verdienste um die Verwandtschaftslehre s. a. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie Bd. II, 2. Teil, S. 36 ff. [1902].

trachtet. Die Ursachen für diese chemischen Vorgänge sind jedoch nach Wenzel anders geartet, als bei Newton und Boerhave. Als allgemeine Voraussetzung gilt nach Wenzel, daß jeder Körper notwendig eine gewisse Figur haben müsse. „Nun ist aber gewiß, daß die Kraft, wodurch ein Körper bewegt oder wirksam gemacht wird, allemal eine der Figur des Körpers angemessene Wirkung hervorbringt, daher scheint kein Zweifel übrig zu sein, daß die Gesetze der Statik auf die Erklärung der von den Eigenschaften der Körper abhängenden Erscheinungen den stärksten Einfluß haben." „Es erhellet . . ., daß die auflösende Kraft, die sich an allen flüssigen Körpern äußert, ebenfalls eine natürliche Folge der Figur und davon abhängenden Beweglichkeit ihrer kleinsten Teile sein muß. . . . So ist z. B. Wasser das Auflösungsmittel der Salze, aber nur so lange, als es flüssig ist." „Wir können daher die Verbindung und Entbindung der Körper überhaupt als eine Mechanic im Kleinen betrachten, weil alle ihre Theile wegen ihrer Figur Werkzeuge abgeben, die die Bewegung sowohl befördern als verhindern können, und merkwürdig ist es, daß zu einer jeden Verbindung zweier Körper allemal eine gewisse Zeit erfordert wird, die mit jeder andern unter einerlei Umständen immer in einem genauen Verhältnisse steht. . . . Die Verwandtschaft der Körper mit einem gemeinschaftlichen Auflösungsmittel ist umgekehrt wie die Zeiten der Auflösung."

Torbern Bergman (1786) nimmt wie Newton eine Attraktion der Partikeln an, wobei — da es sich um Wirkungen in der Nähe handelt — „Gestalt und Lage nicht nur des Ganzen, sondern auch aller seiner Theile die Wirkungen der Attractionen sehr verändert". Von den nahen Attraktionen lassen sich mehrere Arten festsetzen; „wenn fremdartige Dinge mit einander vermischt werden, und sich bei der Vereinigung überlassen bleiben, so werden sie eher nach dem Unterschied der Qualität, als der Quantität regieren und dieses ist die Attraction der Zusammensetzung (attractio compositionis), geschiehet nun dieselbe so, daß zwei oder mehrere Dinge bloß miteinander vereiniget werden, so heißt sie die Attraction der Auflösung oder Schmelzung (attractio solutionis vel fusionis), je nachdem sie auf dem nassen oder trockenen Wege geschiehet" [1]). Lösung erscheint also als ein chemischer Vorgang, der durch die Attraktion der Partikeln bedingt, durch die Form und Lage der Partikeln modifiziert wird.

---

[1]) Torb. Bergman, Kleine Physische und Chymische Werke. Uebers. von H. Tabor, 1785, Bd. III, S. 360—602.

Nicht wesentlich verschieden sind die Ansichten von Guyton de Morveau (1786)[1]. „Schwere, Adhäsion, Kohäsion und Affinität müssen als Erscheinungen betrachtet werden, welche alle von einem einfachen und einzigen Prinzip, von der anziehenden Kraft der Materie abhängen.“ Und zwar tritt die Schwere in Aktion bei Entfernungen, wo die Masse alles ausmacht und die Lage der Teile keinen merklichen Einfluß äußert; die Adhäsion setzt schon ganz geringe, für unsere Sinne nicht mehr wahrnehmbare Entfernungen voraus und vereinigt ähnliche Körper; die Kohäsion hingegen bewirkt nur den Zusammenhang der Teile eines Körpers untereinander. Die Kohäsion ist auch wesentlich von der Adhäsion dadurch unterschieden, daß nicht bloß Annäherung der Oberflächen, sondern Berührung, soweit nur die Figur der Teilchen es gestattet, darunter verstanden wird. Was speziell die Verwandtschaft oder chemische Anziehung betrifft, so wirkt sie nur auf unendlich kleine Entfernungen, vereinigt Bestandteilchen mit Bestandteilchen, „indem sie ungleich mehr von den Größen und Figuren dieser Theile als von Gewicht und Form der zusammengehäuften Massen abhängt. Ihre Kraft muß stärker sein als die Kraft der Kohäsion, sonst wäre keine Auflösung möglich“. . . . „Die Verwandtschaft ist nichts anderes, als ein so hoher Grad der Adhäsion, daß er völlige Auflösung der kleinsten einander berührenden Teile hervorzubringen vermag.“ Die Verwandtschaft der Auflösung (l'affinité de dissolution) ist „nichts als die Verwandtschaft der Zusammensetzung (l'affinité de composition) zweier Substanzen, des Auflösungsmittels mit dem aufzulösenden Körper“. —

Es ist auffallend, wie nach 100 Jahren völlig selbständig der russische Forscher W. Alexejeff[2]) (1883) zu einer ganz ähnlichen Auffassung gelangte.

A. Baumé (1728—1804)[3]) sagt in seinem mehrfach übersetzten Handbuch: „Chymie expérimentale et raisonnée“ folgendes:

„Nous définissons les affinités chymiques une tendance qu'ont les parties de la matière pour s'unir et adhérer ensemble, soit que ces parties soient homogenes, soit qu'elles soient hétérogenes.“ Ferner: Das Resultat dieses Bestrebens ist „un nouveau corps mixte qui a des propriétés différentes et moyennes entre les substances qui ont servi à le former, c'est ce que Becher et Stahl ont nommé mixtion,

[1]) Guyton de Morveau, Affinität oder Wahlanziehung. Uebers. von D. J. Veit, 1794, S. 7, 10, 106 ff., 206 ff.

[2]) Wl. Alexejeff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **15**, 526 [1883].

[3]) Baumé, Chymie expérimentale et raisonné. Paris 1773, Bd. I, S. 11, 16, 19.

et que nous nommerons combinaison ou composition chymique". Hier wird also unsere heutige Bezeichnung „chemische Vereinigung, chemische Verbindung", erstmalig angewandt. Die Lösung erscheint nach den obigen Definitionen als eine chemische Verbindung.

Für den Lösungsvorgang ergibt sich folgendes Bild: „... La combinaison se fait essentiellement entre les molécules intégrantes des corps hétérogenes qui font mis en jeu, et quelles s'entre-divisent respectivement les unes les autres, pour juxtaposer entre elles: c'est dans cet instant d'union, que les corps qui se combinent, font ou ne font point d'effervescence, produisent ou ne produisent point de chaleur, absorbent ou laisse dégager de l'air, et tous les autres phénomenes qui accompagnent la combinaison en général. Comme la matière est absolument impénétrable, il est difficile de concevoir la combinaison autrement que comme une juxtaposition des molécules intégrantes à molécules intégrantes. Si nous avions des organes assez déliés, ou des instruments d'optique assez bons, on distingueroit dans un composé les différentes molécules qui forment les corps ..." Heutzutage, wo wir über Ultramikroskope verfügen, sind wir diesem Problem schon recht nahe gerückt.

Wiegleb[1]) äußert sich folgendermaßen: „Die Auflösung der Körper muß nach dem trocknen (durch Schmelzung) und nassen Wege unterschieden werden." ... „Die Auflösung auf dem nassen Wege erfolget durch verschiedene allbereits flüssige Auflösungsmittel, als durch Luft, Wasser, Oele, Weingeist, Säuren, versüßte Säuren, flüchtig Alkali und allerhand wässerigte Salzauflösungen." Nebenbei wollen wir darauf hinweisen, daß auch hier unter Auflösung sowohl das Auflösen von Kochsalz in Wasser, als auch das Auflösen von Gold in Königswasser, bezw. eines Alkali in einer Säure u. s. w. verstanden wird. — Die Ursache für die Auflösung überhaupt heißt (nach Wiegleb) „die chemische Verwandtschaft der Körper", d. h. „die in der Natur anerkannte Anziehungskraft". Auf die Frage, warum „nicht alle Körper mit einem gemeinschaftlichen Auflösungsmittel im gleichen Grade verbunden werden können?" antwortet Wiegleb, daß der Grad der Wirksamkeit bestimmt wird durch „die Figur der (kleinsten körperlichen) Teile, sowohl des Auflösungsmittels, als des aufzulösenden Körpers".

Im Anschluß an die eben dargelegten Ansichten über die Auf-

[1]) Wiegleb, Handbuch der allgemeinen Chemie, I, S. 257, 271, 306 ff. [1796].

lösung (chemische Affinität) und Gestalt der kleinsten Teile, sei noch daran erinnert, daß nach Monge[1]) „unter zwei Körpern derjenige das wahre Auflösungsmittel ist, welcher dem andern seine Gestalt gibt". Als ein Grundgesetz der chemischen Affinität gilt nach Morveau[1]) (l. c. S. 172) das folgende: „Die Verwandtschaft findet nur unter den kleinsten integranten Teilchen der Körper statt", d. h. die chemische Wirkung der Auflösung vollzieht sich nur zwischen den Einzelmolekeln des Solvens und des aufzulösenden Körpers.

Im Gegensatz hierzu ist es interessant, die Anschauung von Spielmann[2]) in Erinnerung zu bringen; hiernach „vereinigen sich die aufgelösten Körper mit den Auflösungsmitteln nur insofern, als sie wiederum in ihre Elemente aufgelöst werden". — Es tritt hier also die Vorstellung einer Dissoziation der Molekeln in der Lösung erstmalig entgegen. —

Auch der große Denker Kant[3]) hat die Lehre von den Auflösungen berücksichtigt: „Die Wirkung bewegter Körper aufeinander durch Mitteilung ihrer Bewegung heißt mechanisch; die der Materie aber, sofern sie auch in Ruhe durch eigene Kräfte wechselseitig die Verbindung ihrer Theile verändern, heißt chemisch. Dieser chemische Einfluß heißt Auflösung, sofern er die Trennung der Theile einer Materie zur Wirkung hat" ... „Zur vollkommenen Auflösung spezifisch verschiedener Materien durch einander gehört, daß darin kein Theil der einen angetroffen wird, der nicht mit einem Theile der andern von ihr spezifisch unterschiedenen in derselben Proportion, wie die Ganzen, vereinigt wäre ... Weil ... kein Theil von dem Volumen der Auflösung seyn kann, der nicht einen Theil des auflösenden Mittels enthielte, so muß dies als ein Continuum das Volumen ganz erfüllen ... also ist eine vollkommene chemische Auflösung eine Durchdringung der Materie, die allerdings eine vollendete Theilung ins Unendliche enthält. — Ihre Unbegreiflichkeit ist auf Rechnung der Unbegreiflichkeit der unendlichen Theilbarkeit eines jeden Continuums zu schreiben."

Während die Meistzahl der hervorragenden Chemiker in der Nachfolge von Buffon die Figur der Molekeln und Atome als ein für den Auflösungsvorgang maßgebendes Moment auffaßt, gibt es auch vereinzelte Forscher (wie z. B. den bekannten Wallerius), welche von der Figur ganz absehen.

---

[1]) Vergl. Morveau, Affinität etc., S. 155, 183 [1794].
[2]) Vergl. Morveau, Affinität etc., S. 173 [1794].
[3]) Kant, Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft, S. 95 ff. [1786].

Wallerius[1]) (1759) entwickelt hinsichtlich der Auflösung folgende Grundsätze:

„Die Auflösung ist eine chemische Arbeit, in welcher verschiedene Körper und Materien, mit oder ohne Feuer, dergestalt untereinander vermischt werden, daß sie, nach ihrer Vermischung, durch sich selbst also mit einander vereinigt sind, daß eine in die Zwischenräume der andern aufgenommen worden ist, beide aber, in einem bestimmten Verhältnisse, fest unter einander verknüpft bleiben" (l. c. S. 171).

Als Ursachen für die Auflösung kommen in Betracht (l. c. S. 178):

1. „Die fürnehmste Ursache hiervon ist in einer gewissen Aehnlichkeit des auflösenden Mittels mit der aufzulösenden Materie zu suchen";

2. „... die andere Ursache ist in der anziehenden Kraft, die von der Aehnlichkeit unter den Teilen herzuleiten und deswegen um so stärker ist, je ähnlicher diese Teile sind. Die anziehende Kraft muß auch größer und stärker sein, als die eigene Schwere der Körper ...";

3. die dritte Ursache ist „in der Verbindung und dem Zusammenhange des auflösenden Mediums mit der aufzulösenden Materie, der von dem Anziehen entspringet, zu setzen ..."

4. Als vierte Ursache, mehr zufällig, kommt die Bewegung und das Reiben, sowie die Wärme und das Feuer hinzu.

Der Uebersetzer des Werkes, der gelehrte D. Christ. Ehrenfr. Weigel, sagt seinerseits folgendes (l. c. S. 184): „Ueberhaupt kann man sich mit der Erklärung der Auflösung sehr kurz helfen. Sie erfordert eine gewisse Anziehung oder Verwandtschaft des Auflösungsmittels zum aufzulösenden Stoffe ..."

Zu der ersten Ursache, der Aehnlichkeit, möchten wir einige historische Bemerkungen hinzufügen, um in Kürze die Lebensgeschichte dieses Prinzips zu skizzieren.

Schon die altindische Volksmedizin kennt diesen Grundsatz; in dem Werk Kausika-Sutra[2]) wird z. B. gelehrt, daß die Gelbsucht vertrieben wird durch die Gelbwurzel oder eine Reihe an gelber Schnur festgebundener gelber Vögel. So spricht der große Hippokrates (466—377 v. Chr.) den Satz aus: simile venit ad simile, wo er die Art charakterisieren will, wie die Pflanzen die Kräfte aus der

[1]) Wallerius, Physische Chemie. Uebers. von Weigel, 1780, 1. Teil, S. 171—188.

[2]) Vergl. H. Schelenz, Geschichte der Pharmazie, S. 52 [1904].

Erde ziehen, und wo er der Tiere Erwähnung tut. Dieses Prinzip bildet (um 500 v. Chr.) bei Anaxagoras und Heraklit die Grundlage der Hypothese von der Homöomerie; es tritt bei Empedokles hervor, wenn er lehrt, daß Gleiches nur Gleiches anzieht und durch Gleiches erkannt wird; T. Lucretius Carus (geb. 98 v. Chr.) besingt die Homöomerie als „Grundursache der Dinge". Und der Reformator der Medizin, Galen, (131—201 n. Chr.) geht wie sein Vorbild von dem Grundsatze „similia similibus" aus. Jahrhunderte vergehen und ändern an dieser Auffassung nur wenig. Zur Zeit der Iatrochemie finden wir z. B. bei dem sogen. Basilius Valentinus, „daß eine Gifft die andere | als seines gleichen an sich zeucht | und an sich ziehen kann | mehr dann ein frembdes ding" (Triumph-Wagen, 1624, S. 66).

So entsteht in der Chemie der Begriff der Verwandtschaft oder Affinität, indem man ganz allgemein von der Annahme ausgeht, daß Körper, die etwas Gemeinsames haben, zueinander Verwandtschaft haben. Schon Albertus Magnus gebraucht diesen Ausdruck, der noch heute herrscht.

So findet sich in den Schriften von Becher und Stahl der allgemeine Grundsatz, daß die Körper am liebsten an ähnlichen Körpern haften. Wohl gibt es auch Verneiner dieser Lehre. Z. B. sagt Gilbert (1540—1603) in seinem berühmten Werk De magnete (Lib. II, cap. 2): daß „Humor" das vereinigende Band aller Dinge sei, — nirgends gebe es auf „Aehnlichkeit" oder „Verwandtschaft beruhende Anlockungen: „Die Eigentümlichkeiten und Freundschaften der Substanzen sind viel zu allgemeine, um als wahre Ursachen bezeichnet zu werden, Worte, die zwar tönen, aber sachlich im besonderen nichts aufzeigen." Und so beruhen nach ihm die besonderen Anziehungen, welche es bei magnetischen und elektrischen Körpern gibt, ebenfalls auf feinen, flüssigen Effluvien. — Doch ungeachtet dessen wird der Grundsatz von der „Aehnlichkeit", weil er durch die Erfahrung so mannigfach gestützt wird, auch in der Chemie dominierend. Bei Macquer (Eléments de chymie théoretique, 1753, S. 20) finden wir als (zweites) Hauptgesetz für alle chemische Wechselwirkung: „On peut établir comme une loi générale, que toutes les substances semblables ont de l'affinité ensemble, et sont par conséquent disposées à se joindre." Dieselbe Grundlage kehrt wieder in den beiden von der Dijoner Akademie 1758 preisgekrönten Dissertationen von J. Ph. de Limbourg und von Le Sage. Der erstere beantwortet die Frage nach der Ursache der chemischen

Vereinigung oder Affinität folgendermaßen: „Elle (la cause) semble consister dans deux conditions principales, . . . c'est la propriété, qu'on reconnoit le plus généralement sous le nom d'attraction; l'autre est une analogie de parties, qui en facilite le contact, ou qui fait qu'elles s'approchent suffisamment pour exercer leur action l'une envers l'autre“ [1]). Le Sage wiederum geht von dem Axiom aus: „Les effets semblables proviennent de causes semblables“; weiter heißt es: „Tous les phénomenes, qu'on rapporte aux Affinités Chymiques, peuvent s'expliques par les loix de l'Attraction; . . . combinées avec cet autre principe, sçavoir que les substances de même nature s'approchent et s'attachent mutuellement, avec plus de force, que les substances de nature différente“ [1]).

Wir sehen, daß eine der Hauptbedingungen für die gegenseitige Einwirkung, also auch für die Löslichkeit — die Aehnlichkeit der beiden Stoffe, die Analogie ihrer räumlichen Struktur (nach Le Sage: la ressemblance de disposition, de figure ou de grandeur) bildet; oben sahen wir, wie Wallerius (1780) diese Aehnlichkeit zwischen Solvens und aufgelöstem Stoff als die „fürnehmste Ursache“ der Auflösungen anführt. Erinnert sei, daß etwa um dieselbe Zeit in der Medizin Hahnemann (1755—1843) den alten Satz „similia similibus“ zu neuem Ansehen bringt. Und wie in unseren Tagen die moderne Organotherapie jenen uralten Satz als Ausgangspunkt anerkennt, so stellt auch die moderne physikalische Chemie den alten Erfahrungssatz „similia similibus solvuntur“ an die Spitze [2]) der Lehre von der gegenseitigen Löslichkeit.

Zur Vervollständigung des Gesamtbildes wollen wir auch die Lösungsmittel dieser Zeitperiode aufzählen, wobei wir Wallerius (l. c. S. 120 ff.) folgen:

I. Zu den einfachen trockenen Auflösungsmitteln gehören: a) alle Metalle und Halbmetalle, b) Schwefel und schwefelartige Körper, c) alle Salze, sie mögen natürliche oder künstliche sein, d) verschiedene Erden.

II. Zu den einfachen nassen Auflösungsmitteln gehören: a) das Wasser, b) die Oele, c) die Harngeister, d) saure Geister, zu denen Essig, Salzgeist, Salpetergeist, das Vitriolöl und andere starke Auflösungsmittel gehören.

---

[1]) J. Th. de Limbourg, Sur les Affinités chymiques. Dissert. Liège 1761, S. 32, 45; desgl. 81 ff. (Le Sage).

[2]) Vergl. V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, S. 112, 115 [1907].

III. „Zusammengesetzte Auflösungsmittel sind alle durch Kunst gemachte, salzigt-schwefelichte Körper, wohin die brenzlichten sauren Geister aus dem Gewächsreiche die öligten urinhaftweinichten Geister, versüßten Säuren, und andere gehören; oder salzigsaure, dergleichen die Metallbuttern . . .“

IV. Kapitel.

Trennung der Begriffe Lösung und Auflösung; Lavoisier, J. B. Richter. Das neue Jahrhundert und die chemische Lösungstheorie Berthollets. Daltons Atomtheorie und der neue Begriff „chemische Verbindung“.

Aus der bisherigen Schilderung der Lösungstheorien, sowie der Lösungsmittel erkennen wir, daß beginnend mit den ältesten Zeiten und fortlaufend bis zu dieser Periode unter Lösung oder Auflösung alle chemischen Eingriffe und Operationen verstanden wurden, welche zu einem flüssigen Reaktionsprodukt führten. Der eine der mitwirkenden Körper war gewöhnlich fest: ob Kochsalz in Wasser, ob Sand in geschmolzenem Alkali, Kreide in Essig, Silber in Scheidewasser, Zinn in Quecksilber flüssig wurden, — alles hieß Auflösung und stellte gleichwertige Erscheinungen dar. Maßgebend war hierbei: die äußere Aehnlichkeit des Vorganges selbst, oder wie geschieht die Auflösung? Dagegen galt als nebensächlich der neuerworbene Zustand des gelösten Stoffes und die oft augenscheinliche Veränderung auch des Lösungsmittels; ebenso nebensächlich war der Umstand, daß in einzelnen Fällen gelöster Stoff und Lösungsmittel unverändert und unvermindert regeneriert, in den anderen Fällen dagegen als weitgehend modifiziert wiedergefunden werden konnten. —

Der große Reformator der Chemie, Lavoisier, bringt für die Auffassung von den Lösungen neue Ideen bei. In seinem klassischen „Traité élémentaire de chimie“ (1789) behandelt er den Lösungsvorgang und die Auflösung der Salze (II. Teil, S. 100—106). Hierbei unterscheidet er die auf mechanischem Wege (durch Zerreiben, Pulverisieren usw.) erreichbare Teilung der Körper von der durch rein chemische Operationen herbeizuführenden: „des opérations vraiment chimiques, telles, par exemple, que la dissolution qui détruit l'aggrégation du corps, et écarte les unes des autres les molécules constitutives et intégrantes qui le composent“ (l. c. S. 81 f.). „C'est en cela

que diffèrent les agens méchaniques des agens chimiques; ces derniers divisent un corps dans ses molécules primitives" (l. c. S. 101).

Dabei unterscheidet Lavoisier zwischen „Solution" und „Dissolution". Er sagt: „Dans la solution des sels, les molécules salines sont simplement écartées les unes des autres, mais ni le sel, ni l'eau n'éprouvent aucune décomposition, et on peut les retrouver l'un et l'autre en même quantité qu'avant l'opération. On peut dire la même chose de la dissolution des résines dans l'alcool et dans les dissolvans spiritueux. Dans la dissolution des métaux, au contraire, il y a toujours ou décomposition de l'acide, ou décomposition de l'eau: le métal s'oxygène, il passe à l'état d'oxide; une substance gazeuse se dégage; en sorte . . . aucune des substances après la dissolution n'est dans le même état où elle étoit auparavant" (l. c. S. 101 f.).

Fassen wir diese Ansichten Lavoisiers[1]) kurz zusammen, so läßt sich sagen, daß die Auflösung, d. h. sowohl die „Solution" als auch die „Dissolution", rein chemische Operationen sind, daß jedoch im Falle der Lösung keine chemische Zersetzung oder Umsetzung zwischen dem Solvens und gelösten Stoff stattfindet, sondern nur eine Desaggregation des letzteren, ein Zerteilen desselben in seine Einzelmolekeln Platz greift. Im Gegensatz zu den früher dargelegten Lösungstheorien kann man die Lavoisiersche eine mechanische nennen.

Lavoisier weist noch auf einen Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Schmelztemperatur hin; er sagt folgendes:

„Man kann nach der Natur und Beschaffenheit jedes Salzes mehrere Fälle voneinander unterscheiden. Wenn z. B. ein Salz im Wasser sehr wenig, im Wärmestoff aber sehr leicht auflöslich ist, so wird ein solches Salz augenscheinlich im kalten Wasser nur wenig, im heißen hingegen gar sehr auflöslich sein. . . . Ist hingegen ein anderes Salz zugleich im Wasser und im Wärmestoff wenig auflöslich, so wird es sich sowohl im kalten wie im warmen Wasser wenig auflösen. . . ."
„Offenbar stehen also folgende drei Stücke in einem notwendigen Verhältnis: Auflöslichkeit eines Salzes in kaltem, Auflöslichkeit eben desselben in siedendem Wasser und Temperatur, bei welcher eben dieses Salz durch den Wärmestoff allein und ohne Mitwirkung des Wassers schmilzt. Auch sieht man daraus, daß die Auflöslichkeit eines Salzes in der Wärme und in der Kälte um so größer ist, je leichter es sich durch den Wärmestoff auflöst, oder, was dasselbe ist.

[1]) Lavoisier, Traité élémentaire de chimie. 1789 (2. édit. 1793).

je niedriger der Grad der Temperaturskala, bei welchem es flüssig werden kann“[1]).

Nachdem Lavoisier dieser Art ein neues Moment in die Lehre von der Auflösung eingeführt, bezeichnet er als notwendige experimentelle Untersuchungen in der Zukunft 1. die quantitative Bestimmung der Löslichkeit eines jeden Salzes in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, 2. die Lösungswärme und 3. die beim Schmelzen des Salzes aufgenommene, sowie beim Erstarren (Kristallisieren) abgegebene Wärmemenge (l. c. S. 105).

Es sei daran erinnert, daß erst nach 100 Jahren (1885) gleichzeitig und unabhängig voneinander[2]) J. H. van't Hoff und Le Chatelier thermodynamisch die wichtige Gleichung ableiteten, welche den Zusammenhang zwischen Lösungswärme, Löslichkeit und Temperatur wiedergibt.

An dieser Stelle sei der Tatsache gedacht, daß Lavoisier unter den Lösungsmitteln auch den Alkohol eingehender untersucht hat; indem er (1772) die Löslichkeit verschiedener mineralischer Stoffe in Alkohol bestimmte, lenkte er wiederum die Aufmerksamkeit der analytischen Chemiker auf dieses Solvens. Schon 1762 hatte Macquer Löslichkeitsbestimmungen in Alkohol ausgeführt; weitere ausführliche Daten rühren von Wenzel (vergl. Verwandtschaft S. 300 [1777]), Morveau (1785), Kirwan (On mineral waters, S. 274, 1799) her; der letztere Forscher berücksichtigte zugleich die Stärke des zum Lösen verwendeten Alkohols.

Jer. Benj. Richter[3]) verwirft diese Trennung zwischen „Lösung“ und „Auflösung“, indem er findet, daß der Begriff einer vollendeten Auflösung mit dem Begriffe der Lösung völlig identisch ist. Ebenso weist er auf einige Ausnahmen der Regel von Lavoisier zwischen Löslichkeit und Schmelztemperatur hin. Nach ihm ist die Lösung eines Körpers überhaupt: die Verbindung seiner homogenen Teile mit einer oder mehreren Flüssigkeiten zu abermals homogenen Teilen. Girtanner[4]), einer der Hauptvertreter des Lavoisierschen anti-

---

[1]) Lavoisier, Traité etc. II. Teil, S. 102—104 [1793], sowie Hermbstädts Uebersetzung: System der antiphlogistischen Chemie, II. Teil, S. 82 [1792].

[2]) J. H. van't Hoff, vergl. Ostwalds Klassiker Nr. **110**, S. 5, 54 ff. — Le Chatelier, Compt. rend. **100**, 441 [1885], s. a. Schroeder, Zeitschr. phys. Ch. **11**, 449 [1893].

[3]) J. B. Richter, Kritik des antiphlogistischen Systems, S. 9 f. [1793].

[4]) Girtanner, Anfangsgründe der antiphlogistischen Chemie, I, S. 1—3, 7 ff., 10 [1801].

phlogistischen Systems in Deutschland, adoptierte die beiden Begriffe: „Bey der Lösung findet eine bloße Trennung des Zusammenhanges statt; bey der Auflösung hingegen ist immer zugleich eine Zersetzung und Wahlanziehung.“ Des weiteren gibt er folgende Erklärungen: „Die kleinsten Theile (moleculae) der Körper hängen zusammen durch die anziehende Kraft.“ Diese Kraft nennt man Verwandtschaft. Man unterscheidet: 1. Die Verwandtschaft des Zusammenhanges (affinitas aggregationis), welche entweder auf mechanischem oder chemischem Wege getrennt wird; die chemische Trennung geschieht durch Lösung in einer Flüssigkeit, oder durch Schmelzen oder durch beides zusammen; 2. die Verwandtschaft der Verbindung (affinitas compositionis), „auf dieser Verwandtschaft beruhen alle chemischen Operationen . . .“, „in dem Augenblicke der Verbindung . . . verändert sich allemal die Temperatur“, „aus der Verwandtschaft der Verbindung entsteht die Auflösung (dissolutio) . . .“, „die Auflösung ist zweyerley, entweder im Wasser oder im Wärmestoff . . .“, „vermittelst der Verwandtschaft der Verbindung kann man auch Salze aus ihrer Lösung in Wasser kristallisieren; man verbindet mit der Lösung einen Körper, der eine größere Verwandtschaft zum Wasser hat, als das in demselben gelöste Salz. So schlägt z. B. das Alkohol alle Mittelsalze aus dem Wasser nieder . . . Oder man setzt der Lösung ein anderes, lösbareres Salz zu, und in diesem Falle wird das erst gelöste Salz niedergeschlagen“; 3. die Verwandtschaft der Zerlegung (attractio electiva). „Das Zerfließen der Salze an der Luft ist eine Verwandtschaft der Zerlegung. Das Salz zerfließt, weil es eine größere Verwandtschaft zum Wasser hat, als die atmosphärische Luft.“ Man erkennt unschwer, daß diese Kennzeichen und Trennungen künstlich sind; die Temperaturänderung tritt auch bei Lösungen auf, also sollten auch diese chemischen Operationen sein; das Fällen durch Alkohol oder durch Zusatz eines löslicheren Salzes führt doch — ebenso wie das Abdampfen einer „Lösung“ — zum ursprünglichen Salz zurück, ergibt also keine Zersetzung desselben in der „dissolution“ (nach Lavoisier); das Zerfließen an der Luft gibt ebenso wie das Lösen im Wasser nur eine „solution“, soll aber als ein wahrer chemischer Vorgang — im Gegensatz zu der „solution“ stehen.

Wir haben den historischen Entwicklungsgang des Lösungsphänomens bis zum Ausgang des 18. Jahrhunderts kurz zu schildern versucht. Es fragt sich nun, mit welchen Ansichten über die Lösungen das neue Jahrhundert sein Werk begann, welche fernere Umgestaltung und Entwicklung dasselbe der Lehre von den Lösungen verlieh?

Zuallererst müssen wir konstatieren, daß ungeachtet — oder gerade wegen — der am Ende des 18. Jahrhunderts stattgefundenen fundamentalen Umwälzungen in der Chemie das Interesse für die Lösungen auch im Anfang des 19. Jahrhunderts ein gleich lebhaftes ist. Nach wie vor widmen die chemischen Lehr- und Handbücher, sowie Grundrisse eingehende Betrachtungen über die Lösungsvorgänge und die Bedeutung der Lösungen überhaupt. So heißt es in dem seinerzeit hochangesehenen Grenschen Handbuch (1806): „Die Auflösungen haben in der praktischen Chemie den beträchtlichsten Nutzen darin, daß sie uns neue, aus einfacheren Theilen zusammengesetzte, Körper liefern; daß sie die Körper auch zerlegen und Bestandtheile scheiden, und endlich auch zu ihrer Reinigung von fremdartigen Theilen dienen. Aber auch für die theoretische Chemie sind sie überaus nützlich. Denn nur durch die damit angestellten Versuche lernen wir die mischenden Verwandtschaften der Stoffe untereinander kennen“ [1]).

Um nun die damals gangbaren Anschauungen über die Lösungen zu erfahren, wollen wir vorerst uns an die mustergültigen Hand- und Lehrbücher jener Zeit wenden. Es seien zwei herausgegriffen; das eine hat den Landsmann und Mitarbeiter Lavoisiers, Fourcroy, zum Verfasser, welcher in dem zehnbändigen, klar und systematisch durchgeführten Werk: „Système des Connaissances chimiques“ (1801) ein stolzes Gebäude der Chemie errichtet hat. Das andere Werk hat zwei nicht minder bedeutende deutsche Forscher, Gren und Klaproth, zu Verfassern; es ist das „Systematische Handbuch der gesamten Chemie“ (3 Bände, 1806—1807).

Fourcroy äußert sich folgendermaßen: „En effet, dans une dissolution il n'y a pas plus d'effort de la part du liquide que de la part du solide. ... La tendance à l'union entre les deux est égale, et peut-être serait-il permis de dire qu'il y a plus de force employée par le solide pour perdre son agrégation, qu'il n'y en a dans le liquide pour la faire perdre au premier“ [2]). Indem er dann auf die von einigen Chemikern gemachte Unterscheidung zwischen „Solution“ (z. B. Lösung eines Salzes in Wasser) und „Dissolution“ (z. B. Auflösung unter Gasabscheidung) eingeht, sagt er, daß „la différence peu sensible des deux expressions n'a point été admise par la majorité des chimistes“. Ueber

---

[1]) Gren-Klaproth, Systematisches Handbuch der gesamten Chemie, I, 68 f. [1806].

[2]) Fourcroy, Système des Connaissances chimiques, Tome I, S. 71 [1801].

das Wesen des Lösungsvorganges der Salze äußert er sich folgendermaßen: „Quoiqu'il n'y ait pas de véritable changement de nature entre les sels et l'eau qui s'unissent dans la dissolution, il ne faut pas cependant regarder cet effet comme un simple phénomène physique, comme une pure division mécanique." Die Gründe, welche gegen eine mechanische Deutung des Phänomens sprechen, werden alsdann dargelegt: „Il y a pénétration intime de molécules; leur rapport de distance et d'attraction est tout-à-coup modifiée; elles perdent ou absorbent du calorique; le plus souvent ce principe s'en dégage, et la densité des matières augmente ou est plus forte que la moyenne qui pourrait résulter des deux densités connues. Il y a d'ailleurs une forme, une attraction chimique entre les molécules du sel et les molécules de l'eau, puisqu'on ne peut les séparer que par des moyens chimiques, puisqu'une attraction plus forte de quelques autres corps pour l'eau, comme l'alcool, etc., les sépare ... On a vu, ... que chacune (des espèces salines) jouissait d'un degré de dissolubilité déterminé, c'est à dire que pour liquéfier ou dissoudre chacune il fallait employer des quantités d'eau variées et différentes"[1]).

Gehen wir jetzt zum Grenschen Handbuch, das von dem großen Analytiker Klaproth neu herausgegeben wurde, über[2]).

Alle Auflösungen sind das Resultat der zwischen den ungleichartigen Stoffen herrschenden „chemischen Verwandtschaft". Und zwar nennen wir eine Auflösung (solutio), „wenn ein Körper sich mit einem anderen ungleichartigen dergestalt vereinigt, daß sie zusammen eine vollkommen homogene Masse ausmachen, so daß man nicht mehr die Theile des einen Körpers von den Theilen des andern zu unterscheiden vermögend ist ..." „Es muß also nothwendig eine wechselseitige Anziehung zwischen den Theilen des Auflösungsmittels und des aufzulösenden Körpers stattfinden, welche stärker ist als die Kraft des Zusammenhanges zwischen ihren gleichartigen Theilen selbst; oder die Verwandtschaft der sich auflösenden Körper gegen einander muß stärker wirken als ihre resp. Cohäsion." Man unterscheidet nun Auflösungen auf nassem Wege und Auflösungen auf trockenem Wege. Für den ersten Vorgang sind „Beyspiele: Salz und Wasser, Zucker und Wasser, Harz und Weingeist, Silber und Scheidewasser, Kalkerde und Essig, Bley und Quecksilber u. a. m.";

---

[1]) Ibid. Tome IV, 87 f. [1801].

[2]) Gren-Klaproth, Systematisches Handbuch der gesamten Chemie, I. S. 47, 58, 59, 60, 64 [1806].

für den anderen Fall: „Schwefel und Bley, Schwefel und Eisen, feuerbeständiges Alkali und Kieselerde".

Wir sehen also, daß hier noch in althergebrachter Weise die verschiedenartigsten Vorgänge kurzweg als „Auflösungen" betrachtet, keine Scheidung zwischen den tiefgehenden chemischen Eingriffen und der Lösung eines Salzes in Wasser gemacht, und die neu entstandene chemische Verbindung von dem gelösten, intakt gebliebenen Salze begrifflich nicht auseinandergehalten werden. „Im eigentlichen Verstande unauflösbare Körper kennen wir jetzt nicht. Allein die Forderung der Alchemisten, ein allgemeines Auflösungsmittel (Alkahest) darzustellen, gehört in das Reich der Unmöglichkeiten" [1]).

Das von Boerhave im Anfange des 18. Jahrhunderts gelegte Fundament hält das Gebäude der Lösungen auch noch im Anfange des 19. Jahrhunderts. Die Grundannahme, daß es chemische Vorgänge sind, gilt unverändert weiter; der kleine Anbau, den Buffon durch die Einführung eines neuen Prinzips (der Figur der Molekeln) geschaffen, ist wieder verlassen worden; der ursprüngliche Plan, daß alle chemischen Veränderungen, die zu flüssigen Produkten führen, ebenfalls in dieses Gebäude der Lösungen einzuordnen sind, dient nach wie vor als Richtschnur. Und so setzt auch die Weiterentwicklung der Lösungstheorie wieder bei der chemischen Grundidee ein.

Die konsequenteste Durchführung der chemischen Auffassung des Lösungsvorganges finden wir bei Berthollet, dem Begründer der chemischen Statik. Zur Illustration der Ansichten Berthollets entlehne ich seinem Werk „Essai de Statique chimique" (1803; deutsche Ausgabe von Bartoldy und Fischer, 1811) folgende Stellen:

„Wenn tropfbare Substanzen durch die Vergrößerung der Kohäsionskraft zum festen Aggregatzustande gelangen können: so kann eine entgegengesetzte Ursache einem festen Körper den Zustand der Tropfbarkeit verschaffen. Wenn dieser Erfolg durch die Wirksamkeit eines tropfbaren Körpers hervorgebracht wird, so bildet er die Auflösung: alsdann geschieht die Vereinigung so, daß sich der ganze tropfbar gewordene feste Körper in der Flüssigkeit vertheilt ..." (S. 45). „Die Auflösung ist demnach die Wirkung einer Kraft, welche den Widerstand der Kohäsionskraft und der Ungleichheit am specifischen Gewicht zu überwinden vermag" (S. 55). Betrachtet man die mancherlei Wirkungen, die aus dem Widerstreit der Kohäsionskraft und der Auflösungskraft entspringen können, so sieht man, „daß der Unterschied,

[1]) Gren-Klaproth, l. c.

den einige Physiker zwischen der chemischen Verwandtschaft und dem physischen Anhängen haben machen wollen, ohne allen Grund ist; im Gegentheile haben die Wirkungen, welche man dem letzten hat zuschreiben wollen, mit denen, welche von der Verwandtschaft herrühren, einerlei Ursache, und unterscheiden sich von ihnen bloß durch die Stärke der wechselseitigen Wirksamkeit, im Vergleiche gegen den entgegenstehenden Widerstand" (S. 53). „Die chemische Wirksamkeit ist wechselseitig, ihr Erfolg ist das Resultat des gegenseitigen Strebens zur Verbindung: man kann, strenge genommen, mit nicht größerem Rechte sagen, daß ein tropfbarer Körper auf einen festen, als daß der feste auf den tropfbaren wirkt . . ." (S. 48).

Berthollet unterscheidet die innigeren Verbindungen als „Combinaisons" von den loseren, den „Dissolutions". Doch ist dies nur ein gradweiser Unterschied, der keine scharfe Scheidung zuläßt; in beiden Fällen sind dieselben Kräfte wirksam: „. . . es folgt, daß die Auflösung eine wahre Verbindung ist, und daß auch ihre schwächste Wirksamkeit von eben derselben Ursache wie die Verbindung herrührt: Der einzige Unterschied zwischen beiden beruht auf dem Gesichtspunkte, woraus man sie ansieht . . ." „Am häufigsten rührt die Auflösung nur von einer schwachen Verbindung her, wodurch die charakteristischen Eigenschaften des aufgelösten Körpers nicht verschwunden sind . . ." „Aus den bisherigen Betrachtungen folgt, daß wir bei der Verbindung eben dieselben Gesetze wiederfinden müssen, die wir bei der chemischen Wirksamkeit, wodurch die Auflösung hervorgebracht wird, bemerkt haben" (l. c. S. 70 u. 71). „Die Chemiker, darüber betroffen, daß sie bei mehreren Verbindungen bestimmte Verhältnisse zwischen den Bestandtheilen fanden, haben es oft für eine allgemeine Eigenschaft der Verbindungen angesehen, daß sie sich nur bei unveränderlichen Verhältnissen bilden könnten . . ." (S. 73). „Diese Annahme beruht bloß auf einer Unterscheidung zwischen der Auflösung (dissolution) und der Verbindung (combinaison), und man verwechselt dabei die Eigenschaften, die eine Trennung verursachen, mit der Verwandtschaft, welche die Verbindung bewirkt . . ." (ib.). Alsdann behandelt Berthollet ausführlich die Grenzen der Verbindung. „Ich habe Beweise genug dafür gegeben, daß die chemische Wirksamkeit der Substanzen mit ihrer Menge in gleichem Verhältnisse wächst, und daß sie Verbindungen hervorbringt, deren Verhältnißmengen sich allmählich von der ersten bis zur letzten Stufe der Sättigung abändern (Lösungen, zusammengeschmolzene Metalle, verglasende Substanzen); allein bei sehr

zahlreichen Verbindungen schreiten die Verhältnißmengen nicht auf diese Art fort, sondern es entstehen Ausscheidungen mit bestimmten Verhältnissen ihrer Bestandtheile. Die Cohäsionskraft oder die Ausdehnsamkeit erhalten alsdann ein Uebergewicht, um diese Scheidungen hervorzubringen."

Ausgehend von den Beobachtungen Kirwans an Mischungen von Schwefel- und Salpetersäure mit Wasser, Blagdens an Alkohol- und Wassergemischen u. a. konstatiert Berthollet allgemein, „daß es bei der chemischen Einwirkung zwischen zwei tropfbaren Substanzen eine Verhältnißmenge geben muß, bei welcher die stärkste Verdichtung bewirkt wird ..." „Wenn man bei tropfbaren Körpern, die nur schwach auf einander einwirken, bemerkt, daß die davon herrührende Verdichtung bei gewissen Verhältnißmengen stärker als bei andern ist, so muß diese Wirkung vorzüglich bei solchen Verbindungen Statt finden, die durch eine starke Verwandtschaft zu Stande kommen, z. B. bei den salzigen: allein die in jedem Bestandtheil der Verbindung befindlichen Anlagen müssen ungleichmäßig zu der Trennung beitragen, die eine stärkere Verdichtung hervorbringen muß; so daß die freiwilligen Ausscheidungen der Verbindungen nicht bloß durch die stärkste Verdichtung bestimmt werden, sondern daß dieser Erfolg auch von den Anlagen ihrer Bestandtheile und von den Umständen abhängen wird, unter welchen die eine oder die andre Ursache mehr Einfluß äußert ..." „Eben dieselbe Ursache, von welcher die Abscheidung einer den festen Aggregatzustand annehmenden Substanz herrührt, bewirkt demnach auch die Verhältnißmengen, womit sie sich ausscheidet: diese Verhältnißmengen sind eben diejenigen, wobei die Kohäsionskraft den hinlänglichen Nachdruck zur Bewirkung des Ausscheidens besitzt: sie müssen unveränderlich sein, wenn sich die Umstände gleich bleiben oder wenn die Verdichtung stärker wirkt als sie selbst." — Das Gesagte bezieht sich nun auch auf die Verbindungen bzw. Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten und festen Körpern.

Des weiteren behandelt Berthollet noch die spezifische Wirksamkeit der Lösungsmittel.

„Die Eigenschaften der Auflösung, sowohl fester Körper in tropfbaren, als zweier tropfbaren in einander, als auch einer ausdehnsamen Flüssigkeit (d. h. eines Gases) in einer tropfbaren zeigen indessen nicht bloß, daß sie die Folge des Strebens nach Verbindung ist, wodurch eine Sättigung der Eigenschaften bewirkt wird, und daß dieses Streben nur in Ansehung der Intensität von demjenigen, wodurch die salzigen Substanzen gebildet werden, abweicht, sondern daß auch in den von

ihr dargebotenen Erscheinungen die Gesetze der Verbindungen am deutlichsten vor Augen liegen ...“ (S. 399). „... Die Einwirkung des Wassers auf Säuren und Alkalien ist, im Verhältnisse gegen die Kraft, wodurch deren gegenseitige Verbindung bewirkt wird, gewöhnlich so schwach, daß man sie garnicht in Betracht ziehen darf, obgleich in der That das gegenseitige Streben nach Verbindung um die ganze Kraft verringert ist, vermöge deren jeder Bestandtheil von einem Auflösungsmittel festgehalten wird, wenn man diejenige wieder davon abrechnet, die es darauf verwendet, die gebildete Verbindung aufgelöst zu erhalten“ (S. 401). Anders gestaltet sich die Sache, wenn das Solvens auf eine schwache Verbindung wirkt, wobei die Einwirkung auf jeden Bestandteil der letzteren ungleich ist, z. B. im Fall der Wirkung des Wassers auf Quecksilbersulfat. „In diesem Fall kann man das Wasser nicht mehr als ein bloßes Auflösungsmittel ansehen: seine Wirksamkeit gehört mit zu den Kräften, die bei der vorgehenden Veränderung in Anschlag gebracht werden müssen, und es wird einer von den Bestandtheilen der sich bildenden Verbindungen“ (S. 402).

„Man muß also die chemische Wirksamkeit eines Solvens, in Rücksicht auf den Zustand der Verbindungen, nicht in Anschlag bringen, wenn andere, weit kräftigere Verwandtschaften diese Verbindungen hervorbringen; allein sie wird in eben dem Maaße wichtig, wie diese Verwandtschaften schwächer sind, und sie entscheidet endlich unter gewissen Umständen durch ihre relative Stärke, was für Zusammensetzungen sich bilden sollen ...“ „Selbst wenn das Wasser den respektiven Sättigungszustand nicht ändert, und blos die Verbindungen von einander zu teilen scheint, wirkt seine Verwandtschaft in der Tat zur Vereinigung der einen Grundlage mit der einen, der andern mit der zweiten Säure mit: es bestimmt die auflöslichste, das heißt, die ihm am schwächsten widerstehende Verbindung, auf welche es am stärksten einwirkt, sich zu bilden und sich von der andern zu scheiden“ (S. 403).

Gleichzeitig macht Berthollet darauf aufmerksam, daß er „unter der Kohäsionskraft, insofern ich die Wirkungen der Unauflöslichkeit dadurch ausdrücke, blos das Verhältnis von Auflöslichkeit in dem Auflösungsmittel“ versteht; ... „denn die absolute Kohäsionskraft stimmt nicht ganz genau mit der Wirkung der Auflösungsmittel überein. Weit besser würde man die Schmelzbarkeit oder die von der Wärme hervorgebrachte Wirkung, als Maßstab für dieselbe annehmen können“ (S. 404).

Hierbei erinnert er an die Ansicht Lavoisiers (s. oben) und meint, „daß man alsdann die Auflösung als die Folge eines doppelten

Auflösungsmittels, der tropfbaren Flüssigkeit und des Wärmestoffes ansehen kann" (S. 405).

Das von dem Wasser Gesagte muß auch für alle übrigen Lösungsmittel gelten: „da aber dieselben an Kraft und nach ihren übrigen Eigenschaften verschieden sind, so müssen hieraus noch verschiedene mit in Betracht zu ziehenden Folgen entspringen" (S. 404). Am nächsten steht dem Wasser in seinem Verhalten der Alkohol, er besitzt aber eine geringere Wirksamkeit, „so daß ihm die Kohäsionskraft einen stärkeren Widerstand leistet". Dieser Umstand muß jedoch ständig berücksichtigt werden, und Berthollet macht darauf aufmerksam, daß man „bei Bestimmung der Ordnung in den Wahlverwandtschaften ... diese Wirkungen der Auflösungsmittel, die von ihrer ungleichen Energie gegen die Kohäsionskraft herrühren", bisher außer acht gelassen habe (S. 412).

Berthollet faßt seine Anschauungen dahin zusammen, „daß die Auflösungsmittel in der That eine chemische Wirksamkeit äußern, die sich bloß dem Grade nach von derjenigen unterscheidet, welche die stärksten Verbindungen hervorbringt: da sie aber schon an und für sich, und besonders in Ansehung ihres Verhältnisses zu den Kräften, welche andere Verbindungen bewirken, ungleich ist, so giebt es einige Fälle, wo man sie außer Acht lassen darf, weil sie keine merkliche Veränderung in der Sättigung verursacht, und wieder andere, wo sie als Princip der Verbindung erscheint ..." (S. 413).

„Man findet hier ein auffallendes Beispiel von dem Einfluß der Worte auf die anzunehmenden Vorstellungsarten und selbst auf die Resultate der Beobachtung. Man betrachtet erst ein Auflösungsmittel so, als wenn es bloß dahin wirkte, die andern Substanzen zur Bildung von Verbindungen geneigt zu machen, weil es in der That da, wo es keine Abscheidung bewirkt, keinen weiteren merklichen Erfolg hervorbringt, und hernach läßt man seine Wirksamkeit unter anderen Umständen darum ganz außer Acht, weil es unter dem Namen eines Auflösungsmittels dabei vorhanden ist" (S. 414).

„Es ist schwer, durch die Sprache eine Bestimmtheit zu erreichen, die jeder Verwechselung zuvorkomme; aber man muß sich stets daran erinnern, daß alle bei einem Vorgange mit befindlichen Substanzen eine Wirksamkeit äußern, und daß, wenn man dieselbe unter gewissen Umständen außer Acht lassen darf, auch wieder andre eintreten können, wo sie kräftig zu dem Resultate beitragen" (S. 414).

Die Ansichten Berthollets sind für die weitere Entwicklung

der Lehre von den Lösungen von ausschlaggebender Bedeutung gewesen, — trotz gelegentlicher und von autoritativer Seite erhobener Einsprüche haben sie fast ein Jahrhundert hindurch den Sinn der Forschungen über die Lösungen bestimmt.

Die Bertholletsche Theorie der Lösungen enthält folgende zwei Voraussetzungen: 1. Der Lösungsvorgang ist ein chemischer Prozeß, der durch die wechselseitige Affinität von Lösungsmittel und aufzulösendem Stoff bedingt wird, und 2. die Lösung (dissolution) ist eine wahre chemische Verbindung, trotzdem sie nicht die bei zahlreichen Verbindungen („combinaisons") auftretenden bestimmten Verhältnisse zwischen den Komponenten zeigt. Ihr stand gegenüber die von der noch größeren Autorität Lavoisiers gedeckte Theorie, daß die Lösungen (solutions, etwa die Auflösung des Kochsalzes oder Zuckers in Wasser) nur Gemische darstellen, die durch mechanische Kräfte bewirkt worden sind.

Die Entscheidung in diesem so bedeutsamen Problem konnte nicht durch Sympathien oder Antipathien der Forscher, durch allgemeingehaltene Spekulationen über das Für und Wider entschieden werden. Diese Zeit schuf nicht allein neue Ideen, sondern gab der chemischen Wissenschaft auch neue bedeutsame Tatsachen. Die richtige Bewertung derselben in diesem Streite konnte nicht sogleich erfolgen; erst allmählich formten sich neue schärfere Begriffe, die dann zu klaren, allgemeingültigen Ansichten hinüberleiteten. Vorher sehen wir bei dem einen Teil der Chemiker eine gewisse Zurückhaltung all diesen Neuerungen gegenüber; das Alte und Gewohnte wird bevorzugt. So äußern sich z. B. die beiden berühmten Forscher Klaproth und Wolff (Wörterbuch der Chemie, franz. Ausgabe [1810], Bd. II, S. 220) folgendermaßen: „Einige Chemiker, unter ihnen Lavoisier, und nach ihm Girtanner, haben einen Unterschied zwischen Lösung (solution) und Auflösung (dissolution) gemacht . . . Diese Trennung ist jedoch keinesfalls zulässig. In allen Fällen bildet sich in der Lösung mit Hilfe chemischer Kräfte eine Verbindung des Lösungsmittels mit dem aufzulösenden Körper . . . Man darf jedoch nicht die Meinung haben, daß das Auflösungsmittel (dissolvant) allein activ, und daß der feste Körper passiv sei: bei jeder chemischen Action ist die Wirkung reciprok zwischen dem lösenden Medium und dem festen Stoff; sie lösen sich gegenseitig."

So behandelt auch der englische Chemiker W. Henry (berühmt durch sein 1803 entdecktes Gesetz von der Löslichkeit der Gase in Abhängigkeit vom Druck) in dem seinerzeit auch ins Deutsche über-

setzten „Grundriß der theoretischen und praktischen Chemie (I. Bd., 1812, S. 50 ff.) im zweiten Kapitel „Chemische Verwandtschaft, Auflösung u. s. w."; daselbst heißt es: „Beispiele chemischer Verwandtschaft und ihrer einfachsten Wirkung, der Auflösung. Zucker oder Kochsalz verschwinden, oder lösen sich in Wasser auf; ebenso Kalkerde in verdünnter Salzsäure . . . Einige Körper verbinden sich nur allein in einem bestimmten Verhältnisse; andere in zwei oder drei, während andere hingegen sich in allen Verhältnissen mit einander verbinden . . . Die Schwefelsäure verbindet sich mit Wasser fast in jedem Verhältnisse."

Es ist einzuschalten, daß — angebahnt durch Higgins (1789) — Dalton und Wollaston in dieser Zeit (1803—1808) die Atomtheorie begründeten. Nach Dalton und Wollaston entstehen die chemischen Verbindungen auf eine unstetige Weise, indem Atom für Atom, oder die kleinste Partikel des einen Körpers mit einer, zwei oder mehreren Partikeln des anderen Körpers sich vereinigen. Es war Prout, welcher sofort mit Berthollet eine Fehde begann: er unterschied die nach veränderlichen Verhältnissen gebildeten Dissolutions von den nur in festen Proportionen sich bildenden chemischen Verbindungen, — dagegen zeigte er, daß das Lösungsmittel Wasser mit gewissen Stoffen chemische Verbindungen liefern kann, wenn es feste Form annimmt und in bestimmten Verhältnissen sich vereinigt. Es sind das die Hydrate. (Vergl. VIII. Kapitel.)

Eine Vermittlung zwischen diesen Extremen unternahm 1808 Gay-Lussac (vergl. Ostwalds Klassiker Nr. 42, S. 35): „Man muß allerdings mit Hrn. Berthollet annehmen, daß die chemische Kraft zwischen den kleinsten Theilchen der Körper auf eine stetige Art ins Unbestimmte wirkt, soviel der Theilchen auch sein mögen, und daß also im Allgemeinen Verbindungen nach sehr veränderlichen Verhältnissen erhalten werden können. Man muß aber auch zugleich annehmen, daß nicht bloß die Unauflöslichkeit, die Kohäsion und die Elasticität dahin wirken, Verbindungen nach festen Verhältnissen hervorzubringen, sondern daß auch die chemische Kraft mächtiger wirkt, wenn die Elemente sich mit einander nach einfachen Verhältnissen, das heißt, eins zu eins, oder so vereinigen, daß die Zahl der einen ein Vielfaches der Zahl der andern ist, und daß sie alsdann Verbindungen hervorbringt, welche sich leichter trennen. Auf diese Art lassen sich beide Meinungen mit einander ausgleichen . . ." Zu dieser Zeit, sowie noch 1819, ist Gay-Lussac Anhänger einer chemischen Lösungstheorie; so sagt er (Ann. chim. phys. XI, p. 297 [1819]): „Die

Löslichkeit eines Körpers in Wasser hängt von zwei Ursachen ab, von der Affinität und Wärme, oder genauer, die Affinität des Salzes zum Wasser variiert mit der Temperatur." —

Einen Vermittlungsweg beschreitet auch der bekannte Forscher und Lehrer Bucholz[1]) (1809); an Lavoisier klingt es an, wenn er beim Lösungsvorgang neben den Ursachen auch die Endprodukte beachtet, zwischen „Vereinigung" und „Verbindung" einen wesentlichen Unterschied aufstellt, — an Berthollet lehnt er sich an, wenn die Ursache bei beiden Wirkungen dieselbe, d. h. die chemische Verwandtschaft, sein soll. So illustriert er die Wirkung der „Verwandtschaft der Zusammensetzung", „wo zwey oder mehrere ungleichartige Stoffe sich zu einem neuen völlig gleichartigen Ganzen vereinigen", durch folgende Beispiele: „Wasser und Salz; Weingeist und Harz; Schwefelsäure und Thonerde; Salpetersäure und Gewächskali; Silber und Schwefel; Silber und Gold etc." Des weiteren aber erläutert er: „Es sind zu unterscheiden chemische Verbindung und Vereinigung schlechthin. Bilden sich zwey verschiedene Materien zu einem neuen Ganzen, mit völlig oder wesentlich neuen Eigenschaften; so ist die Verbindung eine chemische zu nennen; haben hingegen zwey oder mehrere Materien sich so vereinigt, daß sie bloß die Form mit Beybehaltung der übrigen Eigenschaften gewechselt oder verändert haben, so ist sie Vereinigung zu nennen. Beyspiele zur Erläuterung des Unterschiedes dieser Begriffe geben: die Säuren und Alkalien für jenen, und die einfache Auflösung eines Salzes in Wasser oder Weingeist für diesen." —

So sehr auch die Ansichten Berthollets im allgemeinen vorherrschen und als Grundlage für die chemische Theorie der Lösungen dienen, so sehen wir doch, wie im einzelnen von denselben abgegangen wird. Es vollzieht sich eine kontinuierliche Umwandlung der Auffassung über die „Lösung". Mit dem siegreichen Vordringen der antiphlogistischen Chemie findet auch Lavoisiers Unterscheidung zwischen „Lösung" und „Auflösung" einen Eingang. Es ist weniger der Name als der Wesensunterschied in beiden Fällen, welcher nach und nach zur Beachtung gelangt. Und so konnte schon 1801 Fourcroy (Syst. de connaiss. chim., T. IV, 87) die Lösung definieren als „la simple liquéfaction d'un solide dans un liquide, sans changement réel de l'un ou de l'autre de ces corps".

Dazu kamen in dieser Zeit wunderbarer Produktivität noch andere

[1]) Gren-Bucholz, Grundriß der Chemie, I, S. 41, 65 [1809].

Gründe. Die Chemie wird zu einer messenden Wissenschaft. Die Körper sind nach „Maß, Zahl und Gewicht" zusammengesetzt. Durch Wenzel (1777), Torb. Bergman, Benj. Richter und Berthollet (1803) ersteht das Gebäude der chemischen Verwandtschaftslehre. Derselbe Benj. Jer. Richter schafft die Stöchiometrie (1791). Dalton (1805) und Wollaston (1808) begründen die Atomtheorie; Gay-Lussac und Humboldt (1805) entdecken das Gesetz für die Volumverhältnisse der in Reaktion tretenden Gase; Berzelius beginnt (seit 1809) seine stöchiometrischen Untersuchungen. Kurz, es ergibt sich als zwingende Tatsache, daß zwischen zwei Körpern keine fortlaufende Reihe von Verbindungen existiert, sondern solche nur in Sprüngen, in festen (multiplen) Proportionen sich bilden. Damit wird der Begriff der „chemischen Verbindung" festgelegt und zugleich ein analytisches Merkmal derselben geschaffen.

In England ist es der hochverdiente Th. Thomson, welcher bereits 1807 in seinem berühmten Lehrbuch „System of Chemistry" den ersten Ueberblick über Daltons Atomtheorie gab; Thomson war es auch, welcher um den weiteren Ausbau derselben durch seine eigenen Atomgewichtsbestimmungen sich verdient machte; Thomsons Eintreten für die Proutsche Hypothese (1815) von dem Wasserstoff als Urmaterie verschaffte derselben Verbreitung und Ansehen. Und indem Thomson zugleich als ein eifriger Anhänger der Ansichten Berthollets sich betätigte, vermochte er, der zu seiner Zeit als erste Autorität in England galt, die alte chemische Lösungstheorie in Einklang zu bringen mit den neuen Theorien und Tatsachen. In seinem vielfach neu aufgelegten mustergültigen „System of Chemistry" (4 Bände, 6. Aufl. 1820) faßt er die Lösungen als chemische Vereinigungen auf[1]). Hierbei unterscheidet er zwei Arten, wie das Wasser mit festen Körpern Verbindungen eingeht: 1. Der feste Körper bleibt nach dem Eintritt des Wassers fest, — die entstandene Verbindung ist ein Hydrat (nach Prouts Vorschlag); 2. der feste Körper geht in den flüssigen Zustand über, — die entstandene Verbindung heißt dann „Solution", Lösung. Dann sagt er: „Die Vereinigung des Wassers mit festen Körpern ist von den üblichen Phänomenen der chemischen Vereinigungen begleitet. Die Dichte ist erheblich gewachsen, während gewöhnlich Wärme ausgeschieden wird. Die Hydrate scheinen „to be the most intimate combination; in them the density is greatest, and the heat evolved during their formation is

[1]) Th. Thomson, A System of Chemistry, Vol. III, S. 1—135 [1820].

considerable. The solution of the hydrates in water is often accompanied by an expansion rather than condensation; of course cold is produced, and the new compound is much less intimate than the old" (l. c. S. 89). Hierbei bezieht er sich auf die sorgfältigen Dichtebestimmungen an festen und gelösten Stoffen, wie sie von Watson (Phil. Trans. 1770) und Hassenfratz (Ann. chim. **27**, 118 [1798], **28**, 3, 282; **31**, 284 [1799]) ausgeführt worden waren. Ganz allgemein sagt er: „The density of the solution appears to be always greater than the mean when the pure solids are employed; but when it is the hydrates which are dissolved, the specific gravity is more frequently less than the mean" (l. c. S. 92). Hier treffen wir die ältesten experimentellen Bemühungen, sowie die ersten physikalischen Unterscheidungsmerkmale hinsichtlich der in Lösung befindlichen Hydrate.

Ferner unterscheidet Thomson (l. c. S. 133 ff.) zwei Arten von chemischen Verbindungen überhaupt: 1. Es können die Verhältnisse der Konstituenten unbegrenzt variieren, z. B. in gemischten Flüssigkeiten, Metalllegierungen, wenn die zusammentretenden Stoffe im selben Zustande sind, — weisen sie jedoch verschiedene Aggregatzustände auf, z. B. Wasser und Gase, Wasser und feste Salze, so hat bei der Lösung solcher Substanzen jede von ihnen ein Maximum bzw. ein Minimum der in Verbindung getretenen Menge: ein Gas oder ein fester Stoff löst nur bis zu einer bestimmten Menge Wasser auf, und umgekehrt nimmt eine Flüssigkeit nur eine bestimmte maximale Menge eines Gases oder eines festen Stoffes auf; 2. die sich verbindenden Stoffe können nur in einer oder in wenigen bestimmten Proportionen zusammentreten, alsdann differieren die Eigenschaften der neuen Verbindung sehr erheblich von denen der Konstituenten.

Unter den gewöhnlichen (zu der ersten Art von Verbindungen führenden) Lösungsmitteln zählt Thomson die folgenden sieben Flüssigkeiten auf (l. c. S. 86):

Wasser, Alkohol, Aether, Petroleum, flüchtige Oele, nichtflüchtige Oele, Quecksilber. —

Theorie und Praxis in der Chemie waren nunmehr soweit vorgeschritten, daß ein neues wichtiges Problem entstehen und dadurch dem alten Lösungsproblem einen anderen Inhalt verleihen konnte.

Es konsolidiert sich der Begriff der chemischen Verbindung. Durch Prout angebahnt, tritt eine Scheidung dieser nach festen Proportionen gebildeten Körper von den nach veränderlichen Verhältnissen sich bildenden Lösungen und Gemischen ein. Damit entsteht nun die praktische Notwendigkeit, jede einzelne

chemische Verbindung durch äußere Kriterien als solche zu unterscheiden und rückwärts durch physikalische Methoden den Beweis für die Reinheit derselben zu erbringen: es dringt die Erkenntnis durch, daß jedem einzelnen — nach konstanten Verhältnissen zusammengesetzten — Stoff unabhängig von seiner Herkunft und Darstellungsweise konstante chemische und physikalische Eigenschaften zukommen, also beispielshalber dem reinen Alkohol ein und dieselbe chemische Zusammensetzung, aber auch die stets gleichbleibenden chemischen Eigenschaften, ebenso wie dieselbe Siedetemperatur (bei gleichem Druck), dasselbe spezifische Gewicht (bei konstanter Temperatur), dieselbe Ausdehnung durch Wärme, dieselbe Dampfdichte u. s. f.

Es bietet genugsam Interesse, im Zusammenhange die Frage nach der Charakterisierung der Stoffe durch physikalische Daten überhaupt zu beleuchten.

V. Kapitel.

Die physikalische Charakterisierung chemischer Verbindungen. Physikalisches Studium der Lösungen bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts.

Salz[1]) und Metalle[2]) spielen bei den Kulturvölkern seit den frühesten Zeiten eine Rolle. Schon Homer (Ilias IX, 214) gedenkt des Salzes und bezeichnet es als göttlich (ἅλα θεῖον): „er bestreute den Braten mit göttlichem Salze“. Schon Aristoteles (Eth. Nicom. 8, 3, 8) kennzeichnet seine Bedeutung: „nach dem Sprichwort kennt man sich gegenseitig erst dann, wenn man das erforderliche Quantum Salz zusammen verbraucht hat“. Und indem es als göttlich und heilig gilt, „das heilige Eis des Poseidon“ wird es genannt, wird es den Göttern dargebracht und gewinnt die Bedeutung eines Heilmittels. Plinius (Hist. nat. **31**, 45) schildert diese allumfassende Heilkraft des Salzes; nach dem Spruch der Aerzte ist nichts heilsamer als Salz und Sonne: „totis corporibus nihil esse utilius sale et sole“. Da liegt es gewiß nahe anzunehmen, daß gerade um diesen Körper, dieses älteste und wichtigste Salz, das in der Folgezeit durch seinen Namen und seine Eigenschaften vorbildlich für die Salze über-

---

[1]) Vergl. V. Hehn, Das Salz. II. Aufl. von O. Schrader, 1901. —
[2]) B. Neumann, Die Metalle. Geschichte, Vorkommen und Gewinnung, 1904.

haupt geworden ist, die ersten tastenden Lösungs- und Kristallisationsversuche sich gruppierten.

Das Wasser war das älteste zugängliche Lösungsmittel, das Salz der erste aufzulösende Stoff, und Bedürfnisse des religiösen, sowie des täglichen Lebens waren die treibende Kraft. Geschmack und Löslichkeit sind die ersten Erkennungszeichen der Salze. Geschmack und Gewicht sind schon bei Hippokrates die Kennzeichen für die Güte der Wässer. Maße und Gewicht spielten schon beim ältesten Tauschhandel eine Rolle. Wage und Gewichte waren sowohl beim Kauf und Verkauf unentbehrlich, als beim Empfang der Abgaben und des Tributs, für die Bewertung der Metalle, Edelsteine u. s. w.

Die Wage gehört zu den ehrwürdigsten Meßinstrumenten; ihre Verwendung in Niniveh und Babylon bereits 2—3000 Jahre vor dem Beginn unserer Zeitrechnung war etwas Alltägliches. Die Babylonier bezogen bereits ihr Gewicht auf die Wassermenge eines gefüllten Hohlmaßes und bewahrten ihre Normalgewichte als heilige Gewichte in den königlichen Tempeln und Palästen[1]).

Im alten Griechenland gedachten wir schon bei Empedokles der Rolle, welche den Gewichtsmengen der Stoffe bei der Bildung von Gemischen beigelegt wurde; schon bei Demokrit konnten wir des spezifischen Gewichts als einer Eigenschaft Erwähnung tun, welche mit der Größe der Atome, bezw. dem verschieden dichten Gefüge jedes Stoffes ursächlich verbunden sei. Es ist der griechische Physiker und Mathematiker Archimedes (287—212), welcher bereits das spezifische Gewicht zur Unterscheidung und Analyse von Edelmetallgemischen verwendet, indem er bekanntlich durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts nachweist, daß die goldene Krone des Königs Hiero zugleich Silber enthält, gleichzeitig ermittelt er den Gehalt an Silber und Gold in derselben. Stillschweigend wird hier die Annahme von einer Weiterexistenz des Silbers in der Goldlegierung gemacht; wenn nun das Silber und Gold in ihrer Verbindung unverändert fortbestehen, dann muß ja das spezifische Gewicht dieser Verbindung dem entsprechend gebildeten Mittelwert aus den spezifischen Gewichten der Bestandteile gleich sein. Plinius spricht bereits vom spezifischen Gewicht der Wässer in der Natur.

Auch hier sind die Araber Fortführer und Vervollkommner griechischer Vorarbeit. Sie konstruieren ihre äußerst empfindlichen

[1]) Th. Ibel, Die Wage im Altertum und Mittelalter. Erlangen 1908.

Wagen und ersinnen neue, bezw. verbessern alte Methoden zur Bestimmung der spezifischen Gewichte [1]). In erster Reihe waren es rein praktische Zwecke, d. h. der Handel mit Edelmetallen und Edelsteinen — die Unterscheidung der echten von den unechten —, wodurch die Bestimmung und Kenntnis der spezifischen Gewichte zu stets wachsender Bedeutung gelangte. Diese Verwendung der spezifischen Gewichte als Prüfungsmittel der Echtheit und Wertmesser setzt aber stillschweigend voraus, daß z. B. reines, echtes Gold immer ein und dasselbe spezifische Gewicht besitzt, wo und wann es auch gewonnen und bearbeitet worden sei, oder allgemein gesprochen: daß ein bestimmtes spezifisches Gewicht an einem bestimmten (echten, kostbaren) festen Stoff als eine unveränderliche Eigenschaft haftet, geringere Werte daher auf eine Verunreinigung (Verfälschung) durch spezifisch leichtere (minder wertvolle) Stoffe hinweisen.

So liefert schon Al Birûnî (gest. ca. 1038) eine Tabelle spezifischer Gewichte, die sich durch große Genauigkeit auszeichnen; so zieht Alkhazini (Al Châzinî) in seinem „Buch von der Wage der Weisheit" (1121/22) nicht nur feste, sondern auch flüssige Körper in den Bereich seiner Experimentaluntersuchung und gibt bereits eine Tabelle genauer spezifischer Gewichte für 50 verschiedene Stoffe, wobei er unter anderem sogar das Leichterwerden der Flüssigkeiten mit steigender Temperatur konstatiert. Die Wage wird als „Kriterium richtigen Urteils", als „Zunge der Gerechtigkeit" bezeichnet, es heißt von ihr: „sie ist von großer Bedeutung wegen ihres Nutzens und weil sie geschickte Künstler ersetzt" [2]).

Es ist alsdann Nicolas von Cues (s. o.), welcher für erkenntnistheoretische Zwecke auf die spezifischen Gewichte zurückgreift; das beste Mittel zur Vergleichung der verschiedenen Körper sei ihr spezifisches Gewicht, und wenn man die Unterschiede der spezifischen Gewichte bestimmte, würde man mit größerer Sicherheit der Vermutung in die Geheimnisse der Natur eindringen können als bisher. In der Folgezeit mehren sich die Autoren, welche die Bedeutung des spezifischen Gewichts für die chemische Theorie und Praxis besonders betonen.

Schon Paracelsus von Hohenheim (1493—1541) sagt in

[1]) E. Wiedemann, Ueber die Naturwissenschaften bei den Arabern. 1890.

[2]) E. Wiedemann, l. c.; s. a. Beiträge z. Gesch. d. Naturwiss. VIII, 163. — F. Rosenberger, Geschichte der Physik, I, S. 82 [1882]. — Th. Ibel, l. c. 77 [1908].

seinem Buche „De Cementis“: „Es ist zu merken, daß die höchste Erkenntnis Gradation auf Gold und alle Metalle ist in dem Pondus um vieler Ursachen willen. Denn das Pondus betrügt den Artisten nicht . . .“[1]) Bei Baco (1561—1626) spielt das spezifische Gewicht in der Frage nach der Auffassung der Materie eine wichtige Rolle, hierzu gibt er (in seiner Historia densi et rari) Tafeln der spezifischen Gewichte zahlreicher Körper. Bei Rob. Boyle treffen wir schon die Anschauung, daß das spezifische Gewicht zur Rekognoszierung eines bestimmten Körpers benutzt werden kann. Dies tritt uns deutlich entgegen in der praktischen Anwendung, die er dem spezifischen Gewichte gibt; man vergleiche nur den Titel seiner Abhandlung: „Hydrostatics applied to the Materia Medica. Shewing, how, by weight that divers Bodies used in Physic have in Water, one may discover, whether they be genuine or adulterate. To which is subjoined, A previous hydrostatical Way of estimating Ores“ (1690). Daselbst finden wir auch eine Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes und eine Tabelle, welche diese Größen für eine Zahl von Natur- und Kunstprodukten enthält.

Solche älteste Tabellen über spezifische Gewichte der festen Körper finden wir schon bei Ghetaldi (1603), alsdann bei Henkel (1725), Fahrenheit (1724), insbesondere bei P. van Musschenbroek (vergl. z. B. dessen Essai de Physique, I, S. 405—408 [1751]), welcher auch die Dichten zahlreicher Flüssigkeiten anführt und die Wichtigkeit der Kenntnis von Dichten reiner Körper für analytische Zwecke hervorhebt. Die umfassendste Zusammenstellung (welche die Dichten für 989 Stoffe enthält) gab jedoch Brisson (Pésanteur spécifique des Corps. Paris 1787. Deutsche Ausgabe von Blumhof und Kästner. Leipzig 1795).

Nach und nach gesellen sich zu dem spezifischen Gewicht als Kennzeichen der Reinheit andere physikalische Daten. Es waren vorerst praktische Gründe, welche das Mitberücksichtigen solcher Eigenschaften bei rein chemischen Operationen erheischten. Hierbei möchte ich der sehr eingehenden Untersuchungen Kunckels (1716) über die „Salze“ gedenken. Dieser eigenartige vielerfahrene Praktiker erkennt keine Autorität, sondern nur den Versuch und die Vernunft an. Sagt er doch unverblümt[2]): „Daß man aber was vorbringet: dieses

[1]) Vergl. K. Sudhoff, Archiv f. d. Gesch. d. Naturwiss. I, 85 [1909].

[2]) Joh. Kunckel von Löwensterns Laboratorium Chymicum. Herausgeg. von Engelleder, Hamburg 1722, S. 156, 157—164.

sagt Aristoteles, Plinius, Theophrastus, Basilius, Helmont etc., und ich soll es deswegen annehmen, als wenn es Evangelia wären, das achte ich eine Thorheit zu seyn, massen die Authorität, Alter und Vermögen, mir kein Ding Glauben macht, wo nicht sonst Experimenta und Rationes dabey seyn, wiewohl auch die Rationes durch Subtilitäten sich über einen Hauffen werffen lassen." Er ist ein Feind aller derjenigen, „die sich einbilden, wann sie Latein können, einen und andern Authorem zu allegriren wissen, so wissen sie nicht, wo sie vor Einbildung hin sollen, da mir doch ein jeder gestehen muß, daß der Verstand und Experienz nicht von Sprachen herkomme". An dem Beispiel der „Salia Alcalia aus der Asche" zeigt er, wie man durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser dieselben in (fünf) verschiedene Teile scheiden kann, wie alsdann diese Teile 1. in ihrer Löslichkeit differieren, 2. „wie ungleich geschwinder das eine vor dem andern (im Tiegel) schmeltzt", 3. wie die verschiedenen Fraktionen, trotz gleicher Gewichtsmengen, Gold und andere Metalle verschieden präzipitieren, 4. wie sie einen verschiedenen Geschmack haben.

Um dieselbe Zeit hatte Stahl (1703) die Ansicht geäußert, in dem Kochsalz möge wohl ein Alkali eigener Art enthalten sein, weil die damit gebildeten Salze von den mit gewöhnlichem Kali gebildeten durch verschiedene Löslichkeit sich auszeichnen, und ebenso gründete Duhamel (1736) seinen Beweis für die Eigentümlichkeit der Soda hauptsächlich auf ihre von der Pottasche verschiedene Löslichkeit [1]). In seinem großen Lehrbuch Elementa chemia unterscheidet Boerhave (1732) die chemischen Verbindungen von dem mechanischen Gemenge, indem erstere — trotz der verschiedenen spezifischen Gewichte ihrer Bestandteile — sich nicht scheiden, sondern durchweg homogen sind, bei ihrer Bildung Wärme ausscheiden und die charakteristischen Eigenschaften der Komponenten zum Verschwinden bringen. Das letztere Kennzeichen finden wir nachher bei Fourcroy, sowie Morveau (1786) als ein besonderes Gesetz der chemischen Verwandtschaft: zwei oder mehrere durch Affinität verbundene Körper „bilden ein Ganzes, welches neue Eigenschaften besitzt, die von den Eigenschaften, welche einem jeden dieser Körper vor der Verbindung zukamen, völlig verschieden sind".

Es muß hervorgehoben werden, daß die Physiker weit eher als die Chemiker zu der fundamentalen Erkenntnis gelangten, daß ein bestimmter Stoff durch ganz bestimmte, für ihn charakteristische

[1]) Kopp, Geschichte der Chemie, II, 399 [1844].

Eigenschaften derart gekennzeichnet ist, daß diese stets an ihm wiederkehren, wie auch der Stoff gewonnen worden wäre. Von dieser Erkenntnis gingen die Physiker auch zur praktischen Anwendung über, wie solches bereits aus der Skizze über das spezifische Gewicht, ebenso auch aus der Entwicklungsgeschichte der Thermometrie und der Wahl der Fundamentalpunkte ersichtlich ist.

In seinem Werk „New Experiments and Observations touching Cold" sagt R. Boyle [1]): „I consider that we are very much to seek for a standard, or certain measure of cold, as we have settled standards for weight, and magnitude, and time." Ferner: „An ingenious man has proposed another way of settling a standard for weather-glasses, mamely, by observing the coldness, which is requisite to make distilled water begin to freeze." Es war also der Gefrierpunkt des Wassers, und zwar des reinen, destillierten, als eine fixe Eigenschaft desselben zu Boyles Zeiten bekannt. (Das Werk erschien zuerst 1665.)

Die Konstanz des Siedepunktes von Wasser scheint schon Newton (1680) gekannt zu haben; nach ihm beobachtet sie Halley (1693), und bereits 1694 empfiehlt Renaldini sowohl den Siedepunkt, als auch den Gefrierpunkt des Wassers zur Graduierung der Thermometer [2]). Doch erst durch Amontons (um 1700) wird der Siedepunkt als eine für Wasser unveränderliche Größe allgemeiner bekannt.

So leitet Fahrenheit (1724) seine Abhandlung „Versuche über den Siedepunkt einiger Flüssigkeiten" mit folgenden Worten ein [3]): „Als ich vor etwa zehn Jahren in der Geschichte der Wissenschaften der Königl. Gesellschaft zu Paris gelesen hatte, der berühmte Amontons habe mittels eines von ihm erfundenen Thermometers entdeckt, daß das Wasser bei einer bestimmten Temperatur koche, hegte ich sogleich den dringenden Wunsch, diese schöne Naturerscheinung meinen Augen vorzuführen und von der Richtigkeit dieses Versuches mich selbst zu überzeugen." Und weiter heißt es: „Drei Jahre waren seitdem (d. h. seit der Konstruktion seines Quecksilberthermometers) vergangen, ... als ich mich daran machte, zu untersuchen, ob auch andere Flüssigkeiten einen festen Siedepunkt hätten." Die Resultate dieser Versuche zeigt

---

[1]) Vergl. The Works of Rob. Boyle, London 1772, Vol. II, S. 489, 490.
[2]) Vergl. E. Mach, Prinzipien der Wärmelehre, S. 8—12 [1900].
[3]) Ostwalds Klassiker Nr. 57, S. 3 ff., 17.

die nachstehende Tabelle, welche zugleich die spezifischen Gewichte und die Siedepunkte enthält:

	Spez. Gew. bei 48° F. = 9° C.	Siedepunkt
Alkohol	0,8260	176° F. = 80° C. (78,4° C. nach Gay-Lussac, 1816)
Regenwasser	1,0000	212° F. = 100° C.
Salpetersäure . . .	1,2935	242° F. = 117° C. (120° nach Dalton, 1810)
Vitriolöl	1,8775	546° F. = 286° C. (288° nach Davy)

Hier finden wir schon die spezifischen Gewichte und Siedepunkte als feste Eigenschaften der Stoffe angegeben; zur Veranschaulichung der Genauigkeit der Siedepunkte haben wir die etwa 100 Jahre später ermittelten Daten beigefügt. Noch eine weitere Entdeckung verdanken wir Fahrenheit; 1724 schreibt er hinsichtlich des Siedepunktes von Wasser: „Später habe ich durch verschiedene Beobachtungen und Versuche erkannt, daß dieser Punkt, der bei derselben Schwere der Atmosphäre derselbe bleibt, fest sei, aber daß bei veränderter Schwere der Atmosphäre derselbe in verschiedenem Sinne sich ändern könne." Die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Barometerstand ist damit erkannt.

Réaumur (1730) wählt als einen der Fundamentalpunkte des Thermometers dieselbe Siedetemperatur des Wassers[1]): „Die schöne Eigenschaft des Wassers, die Herr Amontons entdeckt hat, daß dasselbe nicht über die Siedetemperatur erhitzt werden kann, gibt einen solchen festen Punkt . . ." Der zweite Fundamentalpunkt liegt bei der Temperatur des „künstlichen Gefrierens" von Wasser: „Obwohl es im Winter Eis gibt, welches kälter ist als anderes Eis, so ist es doch ebenso leicht, sowohl durch klare Ueberlegung wie durch Versuche festzustellen, daß die Temperatur des künstlichen Eises, der Beginn des Erstarrens des Wassers ein fester beständiger Punkt sei, gerade so, wie wir ihn brauchen."

Bei Réaumur treffen wir noch eine andere hierhergehörige Erkenntnis: er spricht es klar aus, daß die Verschiedenheit des rektifizierten Alkohols von der Beimengung und den wechselnden Mengenverhältnissen des Wassers als Fremdkörper herstammt. „Der rektifizierte Weingeist ist doch nur ein Gemisch einer brennbaren Substanz,

[1]) Ich zitiere nach der Ausgabe in Ostwalds Klassikern Nr. 57, S. 23, 25, 39, 41, 100—112.

eines essentiellen oder ätherischen Oeles mit Wasser." Da er nun den Alkohol als Thermometerflüssigkeit braucht und es davon „zahllose Sorten" gibt, so stellt er für seine Versuche „die Eigenschaften dieser Art Weingeist fest, so daß keine Verwechslung mit anderen möglich ist und eine vorhandene Abweichung bestimmt werden könne". Aus diesen Versuchen, „eine Methode zu ersinnen, die Qualität des Weingeistes zu bestimmen", resultierte als dritte neue Tatsache die Beobachtung Réaumurs, daß beim Mischen von Flüssigkeiten eine Volumkontraktion eintritt. Daß beim Mischen von Alkohol und Wasser eine merkliche Erwärmung auftritt, hatte 1713 Geoffroy entdeckt. Réaumur fand nun beim Zusammenbringen von rektifiziertem Weingeist mit Wasser eine deutliche Volumverminderung, deren Betrag von den gewählten Mengen beider Komponenten abhängig ist; die größte Verminderung trat ein bei 2 Teilen Wasser mit 1 Teil Weingeist, sie betrug $^1/_{20}$ des Weingeistvolumens; parallel konstatiert er, daß das spezifische Gewicht dieser Lösung nicht der Mischungsregel entspricht: „Das Gewicht der Mischung, die Dichtigkeit war größer, als es aus der Summe der Komponenten folgen würde." In diesem Zusammenhange erwähnt er auch der Versuche von Petit le Médecin, welcher dasselbe Phänomen der Volumabnahme beim Vermischen von Wasser mit Salpeter-, Salz-, Schwefelsäure und Alkali fand.

Diese Zitate beweisen nun, daß die Physiker bereits um die Wende des 17. Jahrhunderts das reine Wasser als einen Stoff von unveränderlichen Eigenschaften, von bestimmtem Siedepunkt und Schmelzpunkt ansahen, und umgekehrt, daß auch der Siedepunkt und Schmelzpunkt als charakteristische Erkennungszeichen gewisser reinen Stoffe dienen können. Eine andere Frage ist die Genauigkeit dieser physikalischen Bestimmungen. Wie man damals über die zu erreichende Genauigkeit dachte, erhellt aus folgendem Urteil Réaumurs („Regeln zur Konstruktion von Thermometern mit vergleichbaren Skalen", 1730): „Alles, was physikalisch gemessen werden soll, kann nur mit annähernder Genauigkeit bestimmt werden, die uns indessen genügt." Und Fahrenheit sieht sich gemüßigt, seine „Beschreibung und Gebrauch eines neuen Aräometers" (1724) mit einer Mahnung zu schließen: „Während der Versuche sorge man dafür, daß die Oberfläche sowohl des Instruments als auch der Flüssigkeiten nicht mit irgend welchem Fett oder anderen heterogenen Teilchen überzogen sei; sonst werden die Versuche niemals genau genug ausfallen; wie mit Recht ein sehr scharfsinniger Herr, Mitglied dieser

berühmten Sozietät (d. h. der Roy. Soc. in London), bei der Unterhaltung über das Instrument betonte."

Einen neuen Impuls erhielt die Frage nach der Charakterisierung eines chemischen Individuums wiederum von seiten der Physik durch die Entdeckung des Gefrierens von Quecksilber mit Hilfe künstlicher Kälte. Schon lange war es bekannt, daß gewisse anorganische Salze beim Lösen in Wasser (Blasius Villafranca [1550] Porta [1589]) oder in Schnee (Latinus Trancredus [1607]) eine starke Abkühlung geben. Weitere Untersuchungen stellten an: St. Geoffroy (1700), Homberg (1701), Fahrenheit (1729), Boerhave (1732), Réaumur (1734). Mit Hilfe dieser künstlichen Kälte (mittels Schnee und Salpetersäure) gelang es (1759) Braun in St. Petersburg, das Quecksilber zum Gefrieren zu bringen, also, dem Körper gerade die Eigenschaft zu nehmen, welche seinen Namen (Quecksilber, Argent vif) bedingt. Sagt und fragt doch noch Boerhave von diesem Metall: „Nullo frigore noto constringitur in solidam massam; an ergo est aurum fluens?" Dieses Festwerden des Quecksilbers war eine so unerwartete Tatsache, daß sie die Gelehrten für Jahrzehnte hinaus beschäftigte, daß nachher als eine Kuriosität oder ein „artiger Versuch" das Gefrieren des Quecksilbers während der Sommerhitze demonstriert wurde. Diese Entdeckung hat aber auch eine ganze Reihe neuer Untersuchungen und Tatsachen ausgelöst. Beobachtungen über den Gefrierpunkt des Quecksilbers sind die direkte Veranlassung für Blagden, seine Versuche auch auf die Abkühlung des Wassers und der Salzlösungen bis unter den Gefrierpunkt auszudehnen (1788): Hierbei findet er sein Gesetz, daß das Salz den Gefrierpunkt proportional der zugesetzten Menge erniedrigt. Im Zusammenhang mit den Versuchen über das Gefrieren des Quecksilbers durch künstliche Kälte stehen die Versuche von Walker (1787), welcher die zur Erzeugung solcher tiefer Temperaturen erforderlichen Salze, Salzgemische und Mengenverhältnisse studiert. Ihm schließen sich (seit 1792) die Versuche von T. Lowitz in St. Petersburg an, welcher in dem von ihm entdeckten kristallisierten Kalihydrat und im kristallisierten Chlorcalcium Stoffe kennen lehrt, die mit Schnee gemischt Temperaturerniedrigungen bis unter — 50° C. liefern. Gleichzeitig entdeckte Lowitz die kristallisierte Essigsäure, deren Reinheit er durch den Schmelzpunkt (16° C.) kennzeichnet (1789); er stellte auch absoluten Alkohol (1796) und reinen Aether zuerst dar (1796) und bediente sich zur Charakterisierung der Reinheit des spezifischen Gewichts.

Direkt an die Kälteversuche von Lowitz knüpfen Fourcroy und Vauquelin (1799) ihre Untersuchungen an; mit Hilfe von Chlorcalcium und Schnee gelingt es ihnen, auch Ammoniakgas zu verflüssigen, bezw. bei ca. — 33 ° C. zum Erstarren zu bringen; desgleichen wollten sie Aether bei ca. — 35 ° C. kristallinisch erhalten haben. Wenngleich beide Temperaturangaben sich als falsch erwiesen, so war an sich die Tatsache der Verflüssigung des Ammoniakgases ein wissenschaftliches Ereignis, das zu weiteren Versuchen herausforderte. So unternimmt Gay-Lussac[1]) (1811) die berühmte Arbeit über die Blausäure, um nachzuschauen, „unter welcher Gestalt sie (wenn vollkommen rein) sich darstellt"; es ergibt sich, „daß die Blausäure keinen permanent elastischen Gaszustand besitzt; daß sie eine viel flüchtigere Flüssigkeit als der Schwefeläther darstellt, indem sie bei 26,5 ° C. des 100-teiligen Thermometers ins Aufkochen gerät." Gleichzeitig mißt er zwecks Charakterisierung des reinen Körpers: die Dichte, die Dampfspannung und den Gefrierpunkt (— 15 ° C.). Es ist dies wohl eines der ersten Beispiele überhaupt, wo ein Forscher einen reinen flüssigen Körper gleichzeitig durch so genaue und zahlreiche physikalische Daten charakterisiert. Der Schwefelkohlenstoff bietet ein weiteres Beispiel; Berzelius und Marcet[2]) (1813) stellen ihn rein dar und bestimmen: 1. sein spezifisches Gewicht (ohne Temperaturangabe), 2. Lichtbrechung (ebenso ohne Temperatur), 3. Ausdehnung, 4. Siedepunkt (= etwa 40 ° C. bei gewöhnlichem Druck), 5. das Nichterstarren bei — 60 ° F. Im nächsten Jahre (1814) treffen wir wiederum in der klassischen Untersuchung Gay-Lussacs über das Jod[3]) den Beweis, daß dieser Meister physikalisch-chemischer Forschung am konsequentesten und direkt vorbildlich die allseitige Charakterisierung der chemischen Individuen ausführt; so gibt er vom reinen Jod: Geschmack, Farbe und Löslichkeit; Kristallform, spezifisches Gewicht, Schmelz- und Siedepunkt, Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, elektrische Leitfähigkeit. Es ist wohl die Autorität Gay-Lussacs, sein Vorbild und die mustergültige Art seiner physikalisch-chemischen Untersuchungen überhaupt, daß binnen kurzer Zeit die Kennzeichnung der chemischen Verbindungen, der Reinheitsnachweis derselben mit Hilfe physikalischer Methoden auch in der Chemie ein Bürgerrecht erwerben. Er hatte

[1]) Gay-Lussac, Ann. chim. **77**, 128 (1811); Schweiggers Journ. d. Chem. u. Phys. **2**, 204 [1811].

[2]) Berzelius u. Marcet, Schweiggers Journ. **9**, 284 [1813].

[3]) Gay-Lussac, Ann. chim. **91**, 5 [1814].

1802 seine große Arbeit über die Ausdehnung der Gase und Flüssigkeiten veröffentlicht; 1805 schloß sich die schon erwähnte und gemeinsam mit A. v. Humboldt ausgeführte Untersuchung an; 1811 schafft er seine Methode der Dampfdichtebestimmung, im selben Jahr erscheint auch die Arbeit über Cyanwasserstoff und 1814 die Untersuchung über Jod. Im Jahre 1816 folgen seine Messungen über Dampfdichten, sowie über die Ausdehnung der Flüssigkeiten[1]): Hier gibt er erstmalig auch genaue Siedepunkte für absolut reinen Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Den damals wogenden Streit über die Veränderlichkeit des Siedepunkts in Abhängigkeit vom Material des Gefäßes entscheidet er dahin, daß der Siedepunkt einer reinen Flüssigkeit (bei konstantem Druck) unveränderlich ist, wenn der Siedeverzug durch Stückchen von Platindraht beseitigt wird (1817).

Wie wenig ein Bedürfnis für die Mitbenutzung des Siedepunkts zwecks Charakterisierung reiner Stoffe vor Gay-Lussac ausgeprägt war, beweist das Beispiel von Lowitz, der (1796) für seine reinen Stoffe: Essigsäure, Alkohol, Aether die Bestimmung der Siedetemperaturen unterläßt. Wie gering das Verständnis für eine solche Charakterisierung durch physikalische Daten überhaupt war, tritt uns im Falle der Entdeckung des Schwefelkohlenstoffs durch Lampadius (1796), sowie der Wiederentdeckung desselben Stoffes durch Clement und Desormes (1802) entgegen, indem alle drei Forscher nur mit allgemeinen Angaben sich begnügen und weder das spezifische Gewicht, noch die Siedetemperatur zu ermitteln für notwendig erachten. Die gelungene Darstellung eines „neuen Körpers" war der Hauptzweck. Die mustergültigen Lehrbücher der Chemie (so z. B. Fourcroy, Gren) sind denn auch ein getreuer Spiegel dieser Zeit um 1800. Anders wird es erst nach dem Auftreten Gay-Lussacs und mit dem Vorgange von Berzelius. So gibt bereits das „Handbuch der theoretischen Chemie" von L. Gmelin (1821) Tabellen über Siede- und Schmelzpunkte; so berücksichtigt Th. Thomson in seinem „System of Chemistry" (6. Aufl. 1820) eingehend die physikalischen Daten für die einzelnen Stoffe, und so sind auch in Berzelius' Lehrbuch der Chemie (Deutsche Ausgabe von Blöde, 1823) die physikalischen Angaben anderer Forscher mit des Verfassers eigenen Messungen als charakteristische Eigenschaften aufgeführt.

Als Balard[2]) (1826) eine Beschreibung des von ihm entdeckten

---

[1]) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **1**, 218 [1816]; **2**, 130 [1816].
[2]) Balard, Ann. chim. **32**, 337 [1826].

Broms gibt, finden wir — ganz nach dem Muster der Gay-Lussac-schen Untersuchung über Cyan und Jod — bereits alle physikalischen Eigenschaften berücksichtigt. Noch dringender war das Bedürfnis nach solch einer physikalischen Charakterisierung der neuen und reinen Stoffe in der organischen Chemie, deren Arbeitsfeld sich ungeahnt erweiterte und eine schnell wachsende Zahl neuer Stoffe zu Tage förderte. Die von Liebig (1831) geschaffene Methode der Elementaranalyse erleichterte eine zuverlässige Ermittelung der chemischen Zusammensetzung all dieser Körper. Und dieser Großmeister der Chemie übernahm — als Schüler desselben Gay-Lussac — die von diesem ausgearbeiteten Methoden und Prinzipien zur Kennzeichnung der chemischen Verbindungen.

Und so sehen wir, wie unter dem Zwange der immer zahlreicher werdenden Stoffe binnen wenigen Jahrzehnten die Heranziehung physikalischer Daten zur Kennzeichnung der neuen Verbindungen zur Notwendigkeit wird. Liebig macht bereits 1832 den älteren Forschern zum Vorwurf[1]), daß sie über die Eigenschaften der Körper „durchaus im Dunkel gelassen, denn außer dem Geruch ist weder der Siedepunkt, noch spezifisches Gewicht oder sonst eine Charakteristik angegeben worden"; und wo er von den Analysenergebnissen früherer Forscher spricht, sagt er: „Ueber die Reinheit der zur Verbrennung verwendeten Substanz läßt sich kein Urtheil fällen, denn sie haben weder den Siedepunkt noch das specifische Gewicht davon angegeben." Er selbst gibt für all die neuen Einwirkungsprodukte des Chlors auf Alkohol, Aether u. s. w. die Dichte (bei einer bestimmten Temperatur), den Siedepunkt und die Löslichkeit an[1]). Diese Charakterisierung der Reinheit ist bald allgemein geworden; in der großen Untersuchung von Dumas und Péligot[2]) über den Holzgeist und seine Derivate finden wir durchweg Angaben über das spezifische Gewicht, den Siedepunkt, Schmelzpunkt, die Kristallform, Löslichkeit und Dampfdichte der neuen Körper.

Mit welchen mangelhaften Hilfsmitteln selbst ein Liebig und Wöhler[3]) zu jener Zeit arbeiten mußten, ergibt sich aus der klassischen Arbeit „Ueber das Radikal der Benzoesäure", wo sie hinsichtlich des Bittermandelöls sagen: „Sein Siedepunkt ist so hoch, daß er sich mit unseren Thermometern, die nicht über 130° gingen, nicht bestimmen ließ"; zudem werden die Angaben über das spezifische Ge-

[1]) Liebig, Ann. d. Pharm. **1**, 182 [1832].
[2]) Dumas u. Péligot, Ann. chim. **58**, 5 [1835].
[3]) Wöhler u. Liebig, Ann. d. Pharm. **3**, 249 [1832].

wicht der neuen flüssigen Stoffe ohne Angabe der Temperatur gemacht. Daß anderseits die Methoden der Reindarstellung unvollkommen waren, daher die physikalischen Daten ungeachtet aller Vorsichtsmaßregeln selbst bei ganz gewöhnlichen Körpern erheblich schwankten, ergibt sich anschaulich aus der Aeußerung von C. J. B. Karsten (1832), daß es „fast nur als ein Zufall zu betrachten ist, wenn das specifische Gewicht eines und desselben Körpers bei der Wiederholung des Versuches bis auf 1 oder 2 Hunderttheile übereinstimmend gefunden wird". — Mit Bewunderung erfüllt es uns, wenn wir in den so gesundheitsgefährdenden Untersuchungen Bunsens (1837—1843) über die Kakodylreihe[1]) die Sorgfalt und Erfindungsgabe schauen, mit welchen er für seine neuen Körper die Messungen der Dichten, Siedepunkte, Kristallformen, Schmelzpunkte macht (hier findet sich auch die Beschreibung der heute gebräuchlichen Methode zur Bestimmung der Schmelzpunkte in Kapillarröhrchen).

Trotz alledem war zu dieser Zeit die Charakterisierung der chemischen Verbindung durch Ermittelung der physikalischen Daten bei den Chemikern nicht allzu beliebt; es konnte daher M. L. Frankenheim (Die Lehre von der Cohäsion, S. 76 [1835]) noch 1835 folgendes niederschreiben: „Reichenbach hat, was bei Chemikern sehr ungewöhnlich ist, bei den von ihm entdeckten Körpern auch die physischen Eigenschaften genau untersucht."

Eine Belebung des Interesses für die physikalischen Daten chemischer Stoffe wurde 1842 durch H. Kopps grundlegende Arbeiten über die Siedepunkte, spezifischen und Molekularvolumina eingeleitet; er selbst förderte dies Studium über ein Jahrzehnt (bis 1855). Besonders ergiebiges Versuchsmaterial strömte alsdann durch die von Kekulé (1865) geschaffene Benzoltheorie zu. Und die immer zunehmende Zahl der verschiedenen isomeren Stoffe ließ sich nur durch eine immer allseitiger und allgemeiner werdende physikalische Erforschung bewältigen.

In der Geschichte der Lösungen spielt das „Salz" eine hervorragende Rolle. Parallel mit der Wandlung im Begriffe der „Lösung" vollzieht sich auch eine Umänderung des Begriffes „Salz". Noch ein Is. Newton rechnete auch das Wasser zu den Salzen (1701). Einst galt als „Salz" alles, was einen charakteristischen Geschmack besaß, in Wasser löslich, in der Hitze schmelzbar oder flüchtig war (vergl. noch bei Boerhave), so gab es alkalische, saure, neutrale und ge-

[1]) Vergl. Ostwalds Klassiker Nr. 27, S. 44.

mischte Salze (Boerhave, Elementa chemiae, t. I, 762 [1732]); noch T. Bergman (Kleine Phys. u. chym. Werke, II, 536 ff., 1782) führt als solche saure Salze die Arseniksäure, Boraxsäure, Weinsteinsäure, Zuckersäure u. a., als alkalische Salze das kristallinische Pflanzenalkali, Mineralalkali u. a. an. Es muß betont werden, daß nach Bergman die Löslichkeit hierbei eine entscheidende Rolle spielte: nur dann gehören die den Geschmack affizierenden Stoffe zu den Salzen, wenn sie sich in weniger als dem Fünfhundertfachen ihres Gewichts an reinem siedendem Wasser lösen; Kirwan hingegen betrachtete die Löslichkeit in weniger als dem Zweihundertfachen des siedenden Wassers als Kennzeichen eines Salzes. Und noch vor 100 Jahren (1806) definierte man als Salze „Körper, die nur höchstens 200mal soviel siedendes Wasser zu ihrer Auflösung erfordern, und auf der Zunge einen Geschmack erregen" (Gren-Klaproth)[1]; solche Salze sind: alle Säuren (auch Kohlensäure, Salzsäure), alle Alkalien (auch Ammoniak), dann die verschiedenen Neutral-, Mittel-, metallische und süße Salze (d. h. die Zucker)[1].

Der stille Kampf der neuen Vorstellungen mit den überlieferten geht jedoch erfolgreich weiter. Ein Zwischenraum von nur wenigen Jahren genügt, um das, was soeben noch als festbegründetes Prinzip zitiert wurde, zu stürzen und als widersinnig hinzustellen. So heißt es z. B. in desselben Grens „Grundriß der Chemie", der 1809 erschien, in der Neubearbeitung von Bucholz[2]: „Salze werden alle diejenigen Körper genannt, die aus einer Vereinigung der Säure mit Alkalien, Erden und Metalloxyden entstehen." (Dies hatte schon 1744 Roulle der Aeltere bestimmt ausgesprochen und besonders Lavoisier betont und damit eine neue Klassifizierung und Bezeichnung der Salze geschaffen; hieraus ergaben sich neue Anregungen für die Darstellung und Untersuchung von Salzen überhaupt.) Hinsichtlich der früheren Charakteristik der Salze sagt Bucholz folgendes: „Ehedem nannte man bloß diejenigen dieser Verbindungen (zwischen Säuren und Basen) Salze, welche wie unser Küchensalz auf der Zunge einen Geschmack erregten, und sich in weniger als 200 Mahl so viel kochenden Wasser löseten. Wie mangelhaft und willkürlich diese Charakterbestimmung war, fällt beym ersten Blick in die Augen; besonders wenn man in Erwägung zieht, daß dadurch auf das unnatürlichste Verbindungen getrennt werden mußten, die einander

[1]) Gren, Handbuch der gesamten Chemie. Herausgeg. von M. H. Klaproth, I, S. 209, 217 ff. [1806].

[2]) Gren, Grundriß der Chemie. Herausgeg. von Bucholz, I, S. 215 [1809].

so nahe zugehören. So z. B. rechnete man die Verbindungen des Kalks mit Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure zu den Salzen; hingegen die Verbindungen desselben Stoffs mit der Schwefelsäure, Kohlenstoffsäure und Kleesäure, zu den erdigten Körpern oder Steinen."

Es ist das alte Bild, das ständig wiederkehrt. Was einst als ehrwürdig und wohlbegründet galt, erscheint in einer folgenden Epoche als willkürlich und unnatürlich. Wir vergessen nur zu leicht, daß jene großen Förderer und Bahnbrecher ebenso streng logisch vorgingen als wir; wenn ihnen die „Lösung" alles war, wenn die Löslichkeit daher das wichtigste Merkmal eines Körpers darstellte, so mußte gerade diese Eigenschaft das praktisch geeignetste Hilfsmittel für eine Einteilung und Gruppierung der verschiedenartigen Stoffe abgeben. Als nun nicht mehr die Eigenschaften, sondern die Entstehungsart und Zusammensetzung der Körper das Entscheidende bei der Klassifizierung wurden, da veränderte sich der Sehwinkel, und was einst in eine gemeinsame Gruppe gehörte, mußte an der Hand des neuen Einteilungsprinzips auseinandergerissen werden. Und doch müssen wir heute zugeben, daß jene alte Gruppierung der Salze, zu denen man sowohl Säuren und Basen, als auch deren Vereinigungsprodukte zählte, im Lichte der modernen Auffassung vollberechtigt ist. Von Hittorf (1859) rührt ja der Satz her: „Alle Elektrolyte sind Salze im Sinne der neueren Chemie." Und gerade die besten Elektrolyte treffen wir unter den Säuren, Basen und Salzen. Daher sagt Ostwald (1901): „Elektrolyte sind die Salze in wässeriger Lösung, wobei unter dem Namen Salz hier und in der Folge auch Säuren und Basen einbegriffen sein sollen, indem Säuren Salze des Wasserstoffs, Basen solche des Hydroxyls sind" [1]).

In dieser Zeitperiode der Umwertung aller chemischen Begriffe und Tatsachen tritt neben dem spekulativen Problem vom Wesen des Lösungsvorganges ein neues Problem auf: das messende Studium der Lösungen selbst: die Begleiterscheinungen der Auflösung, der Grad der Löslichkeit der einzelnen Stoffe, die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Lösungen und deren Verhalten zur Wärme, zum Licht, zur Elektrizität u. a.

Schon 1801 schrieb Fourcroy: „La dissolution des sels dans l'eau, ou la manière dont ces corps se dissolvent dans ce liquide, la quantité relative qu'ils en demandent pour se dissoudre, les phéno-

[1]) Ostwald, Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie, S. 53 f. [1901].

mènes qui ont lieu pendant cette dissolution méritent la plus sérieuse attention de la part des chimistes." Ferner weist derselbe Forscher darauf hin, daß es notwendig sei, die Löslichkeit in Wasser in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln; er betont, daß man gleichzeitig die Temperaturänderung beim Auflösen (d. h. Wärmeaufnahme oder -abgabe) verfolgen, sowie das spezifische Gewicht der wässerigen Salzlösungen bei wechselndem Gehalt an Salz tabellarisch festlegen müsse, da „solche Tabellen sehr nützlich sein werden für die Chemiker wie für die Manufakturisten".

Das spezifische Gewicht der Lösungen hat tatsächlich durch die Interessen der chemischen Technik eine eingehende Untersuchung erfahren. Vornehmlich waren es die wässerigen Lösungen der Mineralsäuren, sowie des Alkohols. Den Zusammenhang zwischen der Dichte und dem Prozentgehalt der Salpetersäure ermittelten Kirwan, Davy (1800), Berthollet (1807), Dalton (1810), Ure (1821), der Schwefelsäure: inbesondere Dalton und Ure, der Salzsäure: Dalton, Ure. Den Alkohol untersuchten u. a.: Blagden (1790), Gilpin (1794), Lowitz (1796), Tralles (1811) und Gay-Lussac (1824). Dazu gesellt sich die Bestimmung der spezifischen Gewichte wässeriger Lösungen von Essigsäure durch Mollerat (1808).

Für Lösungen von Salzen liegen neben den älteren Messungen von Watson (1770) sehr ausführliche und über alle damals gangbaren Salze ausgedehnte Untersuchungen von Hassenfratz (1798 bis 1799) vor; diese Dichteangaben (bezogen auf 12,5 ° C.) gehen bis auf die gesättigten Lösungen herab und galten lange Zeit als die besten. Ihnen reihen wir die überaus sorgfältigen und umfangreichen Beobachtungen von G. Th. Gerlach an; sein Werk „Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen" (1859) kann als klassisch bezeichnet werden.

Die Messungen über Löslichkeit der Stoffe tragen Jahrtausende hindurch nur einen nebensächlichen, zufälligen Charakter. Bei Plinius finden wir die erste quantitative Angabe über die Löslichkeit des Kochsalzes in Wasser. Das Kochsalz ist auch später das „Salz", dessen Löslichkeit eingehender behandelt wird, so bei Lefèvre (1660). Anders schon bei Boerhave (1732), welcher aus seinen quantitativen Lösungsversuchen an Kochsalz, Salpeter, Borax, Salmiak, Alaun, Vitriol u. a. folgert, daß 1. jedes Salz eine ganz bestimmte und für dasselbe charakteristische Wassermenge zum Auflösen braucht, und 2. „im Sommer (also beim Erwärmen) das Wasser eine größere Menge jedes Salzes auflöst als zu einer kalten Zeit". Alsdann be-

stimmte Eller[1]) (1750) die Löslichkeit von etwa 20 Salzen bei 8° R. Doch noch Torb. Bergman (um 1780) äußerte: „Auflösbare Materien in dem Wasser sind die salzige, gummige und geistige. Nach welcher Ordnung aber die Salze aufgelöset werden, ist bis jezo noch wenig untersucht worden." Die Notwendigkeit für — wenn auch annähernde — Löslichkeitsbestimmungen an festen Stoffen ergibt sich aber aus der Definition eines Salzes nach Bergman, sowie Kirwan (s. o.), anderseits an Gasen, um im Sinne der Auffassung von Dalton zu bestimmen, ob die Gaslösung ein chemischer oder physikalischer Vorgang sei. Außerdem aber fordern die praktischen Arbeiten im Laboratorium, die Darstellung der Stoffe und die analytische Bestimmung derselben, möglichst genaue Daten über die Löslichkeit nicht nur bei einer, sondern bei verschiedenen Temperaturen.

Wir erwähnten bereits der Untersuchungen von Hassenfratz[2]) über die Salzlösungen; er ermittelte die Löslichkeit von 34 Salzen bei 12,5° C. und die spezifischen Gewichte dieser gesättigten, sowie der aus ihnen durch Wasserzusatz erhaltenen verdünnten Lösungen. Gay-Lussac[3]) unternahm als erster eine systematische Untersuchung der Löslichkeit von Salzen in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Er charakterisiert die Bedeutung solcher Untersuchungen folgendermaßen: „Cependant c'est sur cette propriété des sels (h. e. la dissolubité dans l'eau) que sont fondés leur décomposition mutuelle, leur séparation et divers procédés d'analyse. Comme opération chimique, la dissolution mérite d'ailleurs une attention particulière; car bien que les causes auxquelles elle est due soient les mêmes que celles qui produisent les autres combinaisons, leurs effets ne se ressemblent pas. Il est à désirer que cette partie intéressante de la chimie, après être restée si long-temps dans des généralités vagues, rentre enfin dans le domaine de l'expérience" [2]). Noch 1828 sagt er in seinem Cours de Chimie: „C'est un grand point dans l'histoire des sels, de connaître s'ils sont solubles dans l'eau, et en qu'elle quantité; cela détermine les moyens de séparation et de combinaison. Ce que je dis de l'eau s'entend de tous les dissolvants." Leider muß bemerkt werden, daß noch heute die Kenntnisse der Löslichkeit der Salze in

[1]) Eller (vergl. Phys.-Chym.-Medic. Abhandlungen, II. Theil, 268 f (1764) schloß, daß „die auflösende Kraft des Wassers ... den Graden der Wärme, welche ihm mitgetheilt werden, allezeit proportionirt ist", also „... daß nicht das Wasser, sondern einzig und allein das Feuer die Auflösung der Körper bewerkstelligt".

[2]) Hassenfratz, Ann. chim. **28**, 282, 310 [1798].

[3]) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **11**, 296 [1819].

den nichtwässerigen Lösungsmitteln keineswegs weitreichend sind. Die Löslichkeit der gasförmigen Stoffe hatte bereits T. Bergman im letzten Viertel des 18. Jahrhunderts eingehender zu untersuchen begonnen. Henry entdeckte 1803 sein Gesetz über die Löslichkeit der Gase in Abhängigkeit vom Druck, Dalton wies 1807 die Gültigkeit desselben auch für Gasgemenge nach.

Das physikalische Studium der wässerigen Salzlösungen wurde immer allgemeiner. Schon 1785 hatte Achard die Siedetemperaturen untersucht, ihm folgte 1822 Faraday. Die Erscheinungen bei tiefen Temperaturen, das Gefrieren der Lösungen in Abhängigkeit vom Salzgehalt hatte bereits Blagden (1788) in klassischer Weise erforscht; anderseits studierten Walker (seit 1787) und Lowitz (seit 1792) die Kältemischungen. Die für physiologische Zwecke bedeutsamen Phänomene der Diffusion und Osmose werden durch Parrot (1815), N. W. Fischer (1822) und Dutrochet (1827) erschlossen. Die innere Reibung studierte Girard (1816), nachher Poiseuille (1843). Insbesondere ist es Wirkung der neuen Energieform, der galvanischen Elektrizität, welche die Geister erregt und die klassischen Untersuchungen eines Grotthuss (1805), Davy (1806—1808), Berzelius und Hisinger (1806), und Faraday (1833) bedingt. Es bricht sich die Erkenntnis Bahn, „daß es dieselbe Kraft ist, welche die elektrochemische Zersetzung, sowie die gemeine chemische Anziehung beherrscht“ (Faraday). Damit tritt ein neues Moment in die Lehre von der chemischen Verwandtschaft und in die Lehre von den Lösungen ein: die Elektrizität. Avogadro (1809) sucht in seiner Abhandlung „Idées sur l'acidité et l'alcalinité“ [1]) auf Grund der Untersuchungen Davys das Wesen der Säuren und Basen elektrochemisch zu deuten; er findet, daß die Körper in bezug auf den entgegengesetzt elektrischen Zustand eine einzige Reihe bilden: diejenigen Stoffe, welche an dem einen äußersten Ende dieser Reihe stehen, bilden Säuren — gegenüber den Körpern, welche dem anderen Ende näher liegen, und solches tritt um so schärfer hervor, je weiter entfernt sie voneinander sind. Er ist daher ein Vorgänger von Berzelius, welcher seine Ansichten „vom Einflusse der Elektrizität auf die Verwandtschaften, Grundzüge einer elektrochemischen Theorie“ nachher (1812) veröffentlichte. Berzelius sprach ganz allgemein den Satz aus, „daß jeder chemische Prozeß, er mag nun innerhalb oder

[1]) Amedeo Avogadro, Journ. de Phys. **69**, 142 [1809], sowie Ann. de chim. (1) **87**, 286 [1813].

außerhalb dem Wirkungskreis der elektrischen Säule vor sich gehen, auch zugleich ein elektrischer ist, und überhaupt, daß keine Verwandtschaftsäußerung, ohne die Mitwirkung der Elektrizitäten, geschieht“ [1]).

Es ist bemerkenswert, daß und wie unsere modernen chemischen Anschauungen, nach Ablauf eines Jahrhunderts, wieder im Bannkreis analoger Vorstellungen sich befinden. Man denke nur an die Rolle der Ionen bei den chemischen Reaktionen; man vergegenwärtige sich die Lehre von den Elektroaffinitäten, von der Polarität der Valenzen, wie sie Bodländer und insbesondere Abegg (seit 1904) entwickelt haben; man erinnere sich schließlich an die Untersuchungen und Darlegungen von J. J. Thomson über den Zusammenhang zwischen „Elektrizität und Materie“, sowie über die moderne „Korpuskulartheorie der Materie“ (1908).

VI. Kapitel.

Auftreten neuer physikalischer Ansichten über die Lösungen: Grotthuß (1818), Berzelius, Mitscherlich, Frankenheim (1835), Gay-Lussac (1839). Gleichzeitige Weiterentwicklung der chemischen Lösungstheorie: Biot, Poggendorff, Dumas, Karsten, Heß, L. Gmelin (1852).

Die theoretischen Anschauungen von Theod. v. Grotthuß bringen ganz neue Momente in die Lehre von den Lösungen hinein. Schon in seiner ersten und bestbekannten Untersuchung vom Jahre 1805 führt er die chemischen Vorgänge auf elektrische Ursachen zurück. Am Schlusse dieser Arbeit: „Die Zersetzung des Wassers und der in ihm gelösten Körper durch galvanische Elektrizität“ heißt es [2]):

„. . . Vielmehr sind alle (Stoffe) dem gegenseitigen Austausch der Elemente unterworfen, und betrachtet man die wunderbaren Wirkungen der Elektrizität, die oft im geheimen tätig ist, obwohl sie überall verbreitet ist, so kann man nicht umhin, in ihr einen der wirksamsten Antriebe in den großen Verrichtungen der Natur zu sehen“ [2]) (1805). Noch bestimmter heißt es in den „Chemisch-galvanischen Betrachtungen“ (1808):

---

[1]) J. J. Berzelius, Schweiggers Journ. f. Chemie u. Phys. **6**, 119, 125 ff. [1812]; Ann. de chim. (1) **86**, 146 [1813].

[2]) Ich zitiere nach Ostwalds Klassikern Nr. **152**, S. 12—17.

„Je mehr man die Phänomene der galvanischen Elektrizität mit denen der Chemie vergleicht, desto mehr überzeugt man sich, daß letztere nur Resultate der ersteren, d. h. der elektrischen Spannungen sind, welche die chemisch wirkenden Körper durch gegenseitige Berührung erlangen“ [1]). (1808.)

Von dieser Grundvorstellung ausgehend, entwickelt nun Grotthuß 1818 eine Theorie über den flüssigen Zustand, bezw. den Zustand der Molekeln in einer Lösung. Ich zitiere seine eigenen Worte, wobei die hervorgehobenen Stellen von ihm selbst herrühren:

„In der Flüssigkeit selbst muß schon, mittels der darin befindlichen heterogenen Elementarteile, ein beständiger Galvanismus tätig sein, der sich nur deshalb durch keine chemische Erscheinung äußert, weil alle dabei wirksamen elementarelektrischen Kräfte im Gleichgewicht sind. Dies Gleichgewicht bedarf nur einer Störung, und sogleich tritt der chemische Effekt unfehlbar hervor . . . Da die Elementarteilchen einer solchen Flüssigkeit von den zunächst liegenden Elementarteilchen nach allen Seiten polarisch angezogen und abgestoßen werden, so kann vielleicht ein beständiger Austausch der heterogenen Elemente, den man durch einen elementarpolarischen Zirkel, etwa

so: vorstellen könnte, in derselben stattfinden“ (S. 160 f.).

Indem er nun darlegt, daß auch einfache Körper flüssig sind, welche scheinbar keine heterogenen Bestandteile enthalten, entwickelt er die Ansicht, daß z. B. die Metalle keineswegs aus einfachen Atomen zu bestehen brauchen, indem die Metalle „zum wenigsten + E oder − E chemisch gebunden enthalten.“ (S. 16.)

Des weiteren sagt er nun folgendes: „Wenn wir uns ein Atom (d. h. eine Molekel) Wasser so $\overset{\frown}{+\,-}$ versinnlichen und mit − den Sauerstoff, mit + hingegen den Wasserstoff bezeichnen, so werden wahrscheinlich die Elemente eines zweiten, dem ersten beigefügten Atoms sich nach polarelektrischen Gesetzen, nämlich so $\pm\ \mp$, ordnen. Dies ist aber gerade die Stellung, in welcher ein immerwährender wechselseitiger Austausch der Elementarteile des Wassers stattfinden kann, und das kann das Wesentliche seiner Flüssigkeit bei einer Temperatur sein, welche hinreicht, den erforderlichen Grad polarelektrischer Spannung zu unter-

[1]) Vergl. Ostwalds Klassiker Nr. **152**, S. 12—17.

halten." (S. 161.) „Die Lösung eines Salzes in Wasser scheint nur eine Interpolation seiner eigenen Elementarteile in dem unendlich tätigen galvanischen Molekularkreis des Wassers, oder ein Beitreten der Elemente des Salzes zur galvanischen Molekulartätigkeit des Wassers zu sein. Diejenigen Salze, die dieses Beitrittes unfähig sind, nennen wir unlösliche. Dieser Beitritt muß ohne Zweifel die galvanische Molekulartätigkeit des Wassers erhöhen, und eben dadurch wird seine elektrische Leitungsfähigkeit vermehrt." (S. 166.) Solches wird durch das Chlornatrium illustriert; wenn man dessen Chlor durch —, dessen Natrium durch + bezeichnet, so wird eine Molekel des Salzes mit einer Wassermolekel „sich auf folgende Weise zusammenstellen: $\mp\pm$; dadurch aber entsteht wieder . . . eine kreisförmige galvanische Molekularbewegung". Schließlich unterscheidet Grotthuß folgendermaßen „Lösung" und „Auflösung" (S. 167): „Lösung und Auflösung sind meines Erachtens insofern voneinander verschieden, als erstere das Flüssigwerden eines festen Körpers mittels eines flüssigen bezeichnet, bei welchem das neuentstandene flüssige Produkt durch galvanische Elektrizität nicht in den ursprünglichen flüssigen und festen trennbar ist (z. B. Salz in Wasser gelöst), letztere dagegen das Flüssigwerden eines festen Körpers mittels eines flüssigen andeutet, bei welchem das neuentstandene flüssige Produkt durch galvanische Elektrizität in seine Elemente zerlegbar ist (z. B. Säure und Base)."

Diese Ansichten sind von unzweifelhafter Originalität; leider sind sie bisher nicht genügend beachtet worden. Zu allererst müssen wir feststellen, daß sie verschieden sind von der im Jahre 1805 in seiner berühmt gewordenen Untersuchung aufgestellten Theorie der elektrolytischen Zersetzung des Wassers. Grotthuß selbst unterscheidet sie, indem er von der letzteren sagt: „Diese Theorie gründet sich auf den durch die galvanische Elektrizität selbst bedingten molekularelektrischen Austausch der galvanisierten Reihe von Wasseratomen, die sich zwischen beiden Polen befinden." (l. c. S. 186.) Die andere Hypothese datiert aber vom Jahre 1818 und behauptet, „daß in dem flüssigen Wasser ein beständiger molekularpolarischer Austausch in sich selbst stattfinde". (l. c. S. 187.)

Den oben kurz geschilderten Ansichten müssen wir einige Bemerkungen widmen. Wenn wir, von dem heutigen Standpunkt der Chemie rückwärts schauend, dieselben interpretieren dürfen, so müssen wir zugeben, daß sie bestimmt formulierte Vorläufer unserer modernen molekularkinetischen und elektrolytischen Theorien bilden. Erstens

nimmt Grotthuß an, daß in einer Flüssigkeit, z. B. dem Wasser, die Molekeln im Zustande eines beständigen Zerfalles und einer Wiedervereinigung sich befinden, oder daß zwischen den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen der verschiedenen Wassermolekeln „ein immerwährender wechselseitiger Austausch“ Platz greift. Dies ist aber nichts anderes als die Grundidee der berühmten Aetherbildungstheorie Williamsons vom Jahre 1851[1]). Zum Vergleiche setze ich folgendes Beispiel dieses Forschers hierher: „Angenommen, z. B. ein Gefäß mit Salzsäure würde durch eine große Zahl von Molekeln von der Zusammensetzung ClH ausgefüllt, so würde uns die Betrachtung, zu der wir gelangt sind, zu der Annahme führen, daß jedes Atom Wasserstoff nicht in ruhiger Gegeneinanderlagerung neben einem Atom Chlor bleibe, mit dem es zuerst verbunden war, sondern daß ein fortwährender Wechsel des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen stattfindet.“

Zweitens: Dieser Zerfall der Molekeln in die Elementarbestandteile, also etwa der Wassermolekeln, sowie der Molekeln des im Wasser gelösten Kochsalzes, findet statt bereits vor aller Wirkung eines elektrischen Stromes: „In der Flüssigkeit selbst muß schon mittels der darin befindlichen heterogenen Elementarteile (also der H- und O-Atome, sowie der Na- und Cl-Atome) ein beständiger Galvanismus tätig sein,“ so heißt es bei Grotthuß. Diese Zerfallprodukte sind polarelektrisch geladen, d. h. wir müssen hier einen elektrolytischen Zerfall ohne vorherige Stromwirkung, eine freiwillige Dissoziation in Ionen annehmen. „Da die Elementarteilchen ... von den zunächst liegenden Elementarteilchen nach allen Seiten polarisch angezogen und abgestoßen werden, so kann vielleicht ein beständiger Austausch der heterogenen Elemente, den man durch einen elementarpolarischen Zirkel, etwa so: vorstellen könnte, in derselben stattfinden.“ Dieses Bild erinnert an dasjenige, welches der Begründer der modernen Theorie der elektrolytischen Dissoziation, Arrhenius[2]) (1884), gebraucht. Der Elektrolyt ist in die beiden Ionen zerfallen, auch wenn kein Strom die Lösung durchfließt; das Kation einer Molekel vereinigt sich mit dem Anion einer anderen, das Kation dieser mit dem Anion einer dritten u. s. f., und der Prozeß wird

[1]) Williamson, Lieb. Ann. **77**, 45 [1851].
[2]) Arrhenius, vergl. Ostwalds Klassiker Nr. **160**, S. 63.

nicht eher aufhören, bis nicht das Kation der letzten Molekel mit dem Anion der ersten Molekel sich vereinigt hat: „In einem Elektrolyten finden beständig Kreisströme statt."

Drittens: Die Löslichkeit eines Salzes ist nach Grotthuß ein elektrochemischer Vorgang, denn sie besteht 1. in der Fähigkeit desselben, in seine „polarelektrischen Elementarteile" sich zu spalten, und 2. in dem „Beitreten dieser Elemente des Salzes zur galvanischen Molekulartätigkeit des Wassers". Weiter sagt Grotthuß: „Salze, die dieses Beitrittes unfähig sind, nennen wir unlösliche". Nach der modernen elektrolytischen Lösungstheorie sind die Salze starke Elektrolyte; Abegg (1904) sagt nun von den letzteren: „Ihre Löslichkeit wird also wesentlich bestimmt durch die Affinität ihrer Ionen zum Lösungsmittel"[1]).

Anders sind wieder die Ansichten von J. J. Berzelius[2]) über die chemische Affinität und Lösung; sie bilden eine Erweiterung seiner bereits 1812 ausgesprochenen Annahme.

„Das, was wir chemische Affinität oder Verwandtschaft nennen, ist mit allen ihren Abänderungen nichts anderes, als die Wirkung der elektrischen Polarität der kleinsten Körperteilchen; . . . die Elektrizität ist die erste Ursache aller chemischen Wirkungen." (S. 97.) „Alle chemischen Vereinigungen beruhen nur auf zwei entgegengesetzten Kräften, auf positiver und negativer Elektrizität", sonach „muß jede Verbindung aus zwei Bestandtheilen zusammengesetzt seyn, die durch ihre elektrochemische Reaktion zusammen vereinigt werden; vorausgesetzt, daß es keine dritte Kraft giebt." — „Es giebt aber noch eine Verbindung von ganz anderer Natur, . . . wenn nämlich ein fester Körper durch Berührung mit einem flüssigen schmilzt, eine Menge Wärmestoff bindet und sich mit dem flüssigen Körper vermengt, oder wie wir es gewöhnlich nennen, sich auflöst. Dieses Phänomen wird von keiner elektrochemischen Neutralisation begleitet; der aufgelöste Körper behält seine elektrochemische Reaktion unverändert bei, und äußert dieselbe, wegen der Rührigkeit seiner kleinsten Theilchen, lebhafter als vorher, wo er die feste Gestalt noch hatte." (S. 104.) „Es fehlt uns demnach nicht an Grund zu der Vermutung, daß die Lösung fester Körper in Flüssigkeiten, und das Einsaugen der Gase

[1]) R. Abegg, Zeitschr. anorgan. Chem. **39**, 359 [1904].

[2]) J. J. Berzelius, Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Elektrizität. Bearb. von K. A. Blöde, Dresden 1820, S. 97, 103, 104, 107 ff.

in Flüssigkeiten und in feste poröse Körper im Ganzen zu einer und derselben Klasse von Erscheinungen gehören." (S. 107.)

„In jedem Falle müssen wir uns nach den Ansichten der Corpuscular-Theorie die Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit so vorstellen, daß dabei zuerst die Cohäsion des festen Körpers durch eine unbekannte Modifikation der Verwandtschaft aufgehoben wird, dann aber die Atome, (d. h. Molekeln) des festen Körpers sich theilen und zwischen den Atomen des flüssigen Körpers Platz nehmen . . . Man muß sich dabei vorstellen, daß jedes Atom (Mol.) des aufgelösten Körpers, wenn das Gemenge in der Flüssigkeit recht gleichförmig ist, von gleich vielen Atomen (Molen) des Lösungsmittels umgeben sey" . . . „Man kann daher sagen, daß die Auflösung durch Symmetrie in der Lage der Atome, die chemische Vereinigung aber durch die bestimmten Proportionen charakterisiert wird." (S. 108.)

In seinem klassischen „Lehrbuch der Chemie" (Bd. I, S. 338 [1823]) sagt er: „Zwischen der Art und Weise, wie das Wasser sich mit anderen Körpern in der Gestalt von Krystallisationswasser verbindet, und wie feste Körper im Wasser sich zu einer flüssigen Masse auflösen, findet ein sehr wesentlicher Unterschied statt. Man kann das letztere mehr als eine mechanische Erscheinung betrachten, wobei die kleinsten Theilchen des aufgelösten Körpers durch eine Kraft (die zuverlässig ebenfalls auch eine Art von chemischer Verwandtschaft ist) sich zwischen die kleinsten Theilchen des Wassers hineinschieben, so daß sie alle in gleicher Entfernung voneinander zu liegen kommen." — Zwanzig Jahre später sagt Berzelius[1]) folgendes: „Die Art von Vereinigungskraft, worauf die Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit beruht, ist nicht identisch mit der Kraft, von welcher die chemische Verbindung abhängt, und darf mit dieser nicht verwechselt werden. Da, wo die letztere wirkt, entsteht Wärme, während dagegen bei der Wirkung der Lösungskraft Wärme absorbiert und die Temperatur erniedrigt wird." „Aber es kann der Fall sein, daß ein sich auflösender Körper in Folge der chemischen Vereinigungskraft zugleich Wasser bindet; dann wird hierdurch Wärme entwickelt, und diese Wärme kann viel größer sein als die, welche in Folge der Lösung latent wird" . . . „hierin erkennen wir also einen bestimmten Unterschied zwischen der chemischen Vereinigung mit

[1]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie V. Aufl., Bd. I, S. 424, 427, 438 [1842].

Wasser und der Art von Vereinigung damit, durch welche ein Körper sich darin auflöst. Diese letztere ist eher der Kraft ähnlich, welche wir Haarröhrchenkraft oder Flächenanziehung nennen. Durch die Auflösung wird auch nichts an den chemischen Eigenschaften der aufgelösten Körper verändert, sie gehen nur aus der festen Form in eine flüssige über, und sie kommen durch die Beweglichkeit der Atome in einen solchen Zustand, daß die chemische Vereinigungskraft leichter . . . ausgeübt wird." Diese chemische Vereinigungskraft, durch welche also die wahren Verbindungen — im Gegensatz zu den Lösungen — gebildet werden, ist nicht die Affinität, sondern sie beruht auf der Wirkung von Elektrizitäten, die den Atomen anhaften. (Elektrochemische Theorie von Berzelius.)

Ferner heißt es bei Berzelius: „Das allgemeine Lösungsmittel ist das Wasser, doch können auch alle anderen flüssigen Körper, z. B. Alkohol, Naphtha, Essig, geschmolzene Metalle u. s. w. Lösungsmittel abgeben. Man sollte wohl auch die Wärme als Lösungsmittel und alle geschmolzenen Körper als in Wärme aufgelöst betrachten können." Hinsichtlich der Löslichkeit der Gase in Wasser unterscheidet Berzelius den Fall, wo das Wasser mehr als sein eigenes Volumen des Gases aufnimmt und dabei sich erwärmt (z. B. HCl- und NH_3-Gas), von dem anderen Falle, wo nur ein gleiches Volumen oder weniger des Gases gelöst wird. „Im ersteren Falle ist es eine wirkliche chemische Vereinigung, eine Verbindung des Gases mit Wasser." Dieses ist die bereits von Dalton gemachte Differenzierung: Nur diejenigen Gasarten werden vom Wasser chemisch gelöst, welche zu mehr als einem Maß vom Wasser verschluckt werden.

Das Schicksal der elektrochemischen Theorie (des dualistischen Systems) von Berzelius ist ja bekannt genug. So übersichtlich und einleuchtend dieselbe anfänglich erschien, auch den anorganischen Körpern sich anpassen ließ, so unüberwindlich waren die Widersprüche, welche von seiten der organischen Verbindungen sich ihr entgegenstellten. Die organische Chemie mit den Phänomenen der Metalepsie, der Substitution u. a., so die Tatsache, daß das stark positive Wasserstoffatom der Essigsäure durch das stark negative Chlor unter Wahrung des Gesamttypus und der charakteristischen Eigenschaften ersetzt werden kann (Dumas), bewirkten die künstliche Scheidung der anorganischen Stoffe von den organischen. Berzelius selbst hatte verzichtet, von seinem Satze, daß ein und dasselbe Atom, je nach seinen Genossen, bald positiv, bald negativ wirken kann, in der

organischen Chemie Gebrauch zu machen[1]). Und so kam es, daß der etwa von 1830 an sich ergießende Strom immer neuer organischer Reaktionen und Verbindungen das dualistische System von Berzelius niederriß. Gewisse Begriffe dieses Systems wurden, Bruchstücken gleich, mitgeführt; sie treten uns noch heute als positive und negative, positivierende und negativierende Elemente und Radikale in der modernen organischen Chemie entgegen. Nachdem ein Blomstrand (1869) den Versuch gemacht, das dualistische System von Berzelius wieder aufzurichten; nachdem ein Helmholtz (1881) dasselbe System als ein berechtigtes und mit den Erfahrungen vereinbares hingestellt, ist es vornehmlich Abegg[2]), welcher seit 1899 dessen Fruchtbarkeit bei der chemischen Klassifizierung sowie Deutung chemischer Wechselwirkung unermüdlich verkündet und betätigt hat.

Die Ansichten Berzelius' über die besonderen „Kräfte", welche die Auflösung bedingen, bedeuten keinen Fortschritt in der Lehre von den Lösungen. An Stelle der geläufigen, wenngleich nicht genau erfaßten chemischen Affinität und des dadurch ermöglichten allmählichen Ueberganges von den chemischen Individuen zu den unbeständigen molekularen Verbindungen in der Lösung setzt er — selbst schwankend — neue, noch weniger definierte Kräfte, und errichtet zugleich eine Scheidewand zwischen den Stoffen nach bestimmten Verhältnissen und den Lösungen, ohne die vorhandenen Uebergänge zwischen beiden Klassen zu berücksichtigen. Wenn Berzelius zur Unterscheidung der Lösungskräfte von der chemischen Affinität behauptet, daß die ersteren unter Wärmeabsorption, die letzteren unter Wärmeabgabe sich betätigen, so kann dem entgegengehalten werden, daß ja auch bei der Auflösung eines festen Körpers neben dem Wärmeverbrauch zum Verflüssigen (Schmelzwärme) eine Wärmeentwicklung beim Zusammentreffen der Molekeln des verflüssigten Stoffes mit den Molekeln des Solvens stattfinden kann, wobei allerdings die erstere meist bedeutend ist und die letztere überkompensieren kann; daß ferner auch ohne Hydratbildung beim Lösen Wärme direkt frei wird, wie z. B. beim Lösen von Chlorkalzium und Chlorzink in Alkohol, beim Mischen von organischen Flüssigkeiten (Abaschew 1857, Bussy und Buignet 1864). — Für die fernere Entwicklung der Lehre von den Lösungen blieb die Berzeliussche

[1]) Vergl. Arrhenius, Theorien der Chemie, II. Aufl., S. 59 ff. [1909].

[2]) Abegg u. Bodländer, Zeitschr. anorgan. Chem. **20**, 480 [1899]. — Abegg, Zeitschr. anorgan. Chem. **39**, 330 [1904]; Zeitschr. phys. Chem. (Arrhenius-Band) **69**, 1 [1909].

Lösungstheorie ohne sichtbaren Einfluß. Die bisherige Theorie der Lösungen glich ehrwürdigen, durch Generationen im Gebrauch gewesenen Krücken; man kannte ihre Herkunft und Verwendung; Berzelius wollte sie ersetzen, doch statt Besseres zu bieten, gab er gleichsam einen unbehauenen Stock, den weder zu bearbeiten, noch zum Stützen zu benützen die praktische Möglichkeit vorlag.

Wohl versuchte Mitscherlich, unter dem Einfluß der Autorität von Berzelius, ähnliche Ansichten über die Lösungsursachen einzubürgern. Jedoch mit ebensowenig Erfolg. Sie seien hier in Kürze angeschlossen. Nach Mitscherlich[1]) haben Auflösung und Kapillarität dieselbe Ursache; die Auflöslichkeit der festen Körper in Flüssigkeiten beruht auf einer Anziehung der einzelnen Teile der Flüssigkeiten zu denen des festen Körpers. Zwischen zwei Flüssigkeiten, bezw. zwischen einer Flüssigkeit und einem festen Körper, kann man drei Fälle unterscheiden: 1. die Anziehung der einzelnen Partikeln sowohl in dem einen, als auch in dem anderen Körper ist größer als die Anziehung der heterogenen Partikeln zueinander — es tritt keine Benetzung ein; 2. in einem der Körper überwiegt die Anziehung zum anderen Körper die Anziehung zwischen den eigenen Partikeln — es tritt Benetzung ein, und 3. die gegenseitige Anziehung beider Körper ist größer, als die Anziehung der einzelnen Teile eines jeden untereinander — es tritt Auflösung ein. „Bei den festen Körpern hat die Auflöslichkeit eine Grenze, so wie beim Aether und beim Wasser; wenn eine Flüssigkeit so viel vom festen Körper aufgenommen hat, als sie aufzulösen vermag, so nennt man sie gesättigt. In diesem Zustande ist daher das Anziehungsvermögen der Flüssigkeit zu dem festen Körper und der einzelnen Teile des festen Körpers gegeneinander gleich; wodurch dieses hervorgebracht, also weswegen eine Grenze der Löslichkeit stattfindet, ist eine Frage, welche mit der über die Ursache der Anziehung auf kleine Entfernung, also über die Ursache des gasförmigen, flüssigen und festen Zustandes der Körper zusammenhängt.“ Eine Beantwortung dieser Frage erscheint nur möglich „durch eine Hypothese, in die wir die elektrischen Erscheinungen mit hineinziehen“. Eine gewisse Inkonsequenz äußert sich auch bei Mitscherlich, sobald die Löslichkeit der Gase in Wasser betrachtet wird; — für „diejenigen Gasarten, die in großer Menge vom Wasser absorbiert werden, . . . ist es nicht unwahrscheinlich, daß eine chemische Verwandt-

[1]) E. Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie I, S. 282—284 [1831].

schaft zwischen der Gasart und der Flüssigkeit mit einwirken könne." (l. c. S. 315.)

Aehnlichen Ansichten begegnen wir um dieselbe Zeit bei hervorragenden englischen Forschern. So äußert sich Graham folgendermaßen: „The attraction between salt and water which occasions the solution of the former, differs in several circumstances from the affinity , which leads to the production of definite chemical compounds. In solution combination takes place in indefinite proportions . . . The force which produces solution differs essentially from chemical affinity in being exerted between analogous particles, in preference to particles which are very unlike and resembles more in this respect the attraction of cohesion." Noch enger schließt sich den Ansichten von Mitscherlich die Auffassung von Daniell[1]) an; hiernach ist die Auflösung eine Folge des Konflikts zwischen den Adhäsionskräften (für den festen und flüssigen Körper) und den Kohäsionskräften (für jeden Stoff), — wenn wir etwa eine Zinnplatte in flüssiges Quecksilber versenken, so tritt als erste Wirkung eine Benetzung ein, bei längerem Stehen wird eine neue Wirkung hinzutreten: „The force of adhesion will be so strong as not only to overcome the feeble cohesion of the liquid, but the strong homogeneous attraction of the solid itself: the process of solution will take place, the solid will be dissolved in the liquid." —

Den oben dargelegten Ansichten eines Grotthuß, Berzelius bezw. Mitscherlich lassen wir zwei weitere folgen, welche das Lösungsproblem wiederum anders beleuchten.

Frankenheim[2]), der bekannte Autor der „Lehre von der Kohäsion", unterscheidet drei Arten von Verbindungen zwischen heterogenen Körpern: 1. mechanische, die locker sind und leicht getrennt werden können, 2. physische und 3. chemische, welche beide inniger sind. „Unter einer Auflösung verstehe ich eine physische Verbindung, die flüssig ist." Hierbei können die Bestandteile in allen oder nur in gewissen Verhältnissen mischbar sein.

Läßt man auf diese physischen Verbindungen „Ursachen einwirken, welche in anderen Fällen niemals eine chemische Wirkung hervorbringen, indem man die Flüssigkeit zum Verdampfen oder Erstarren bringt, oder läßt sie durch sehr enge Oeffnungen gehen (Diffusion), so trennen sich beider Bestandteile".

---

[1]) Daniell, Chemical-Philosophy, 1843, S. 68 ff.

[2]) Frankenheim, Die Lehre von der Kohäsion. Breslau 1835, S. 9 ff. u. 197.

Bei den chemischen Verbindungen ist dagegen ein ganz neuer Körper entstanden, der in seinen Eigenschaften von seinen Bestandteilen verschieden ist und nur auf chemischem Wege zerlegt werden kann; diese Art von Verbindungen ist nur in einzelnen bestimmten Verhältnissen möglich.

Jedoch findet er selbst, daß diese Charakteristik der physischen Verbindungen schwankend ist, indem z. B. auch Hydrate, die unleugbar chemische Verbindungen sind, durch bloße Verdampfung zersetzt werden, was analog ist der Zersetzung des kohlensauren Kalks und etwa der Metalloxyde in hoher Temperatur. „Welche Ansicht auch der Physiker vorziehen möge, immer wird er vom Standpunkte der Atomistik aus einen allmählichen Uebergang zwischen den mechanischen, chemischen und physischen Verbindungen zugestehen müssen . . .“ Und wo er später (S. 198 ff.) von dem Einfluß der Wärme auf die Auflösungen bezw. vom Sieden und Gefrieren derselben handelt, da sagt er: „Wenn sich daher in der Elastizität (des Dampfes) oder dem Siedepunkte irgendwo ein Maximum oder ein Minimum findet, so ist es nicht eine physische, sondern eine chemische Verbindung, bei wässerigen Salzlösungen ein Hydrat, und die übrigen Auflösungen sind innerhalb einer gewissen Grenze nicht als Verbindungen des Salzes mit Wasser, sondern als Verbindungen des Hydrates mit Wasser oder mit dem Salze anzusehen.“ Ferner: „In den Salzlösungen, welche bei dem Minimum der Temperatur erstarren, findet sich in der Regel ein auf feste Proportion hinweisendes Verhältnis. Dasselbe ist der Fall bei den binären oder ternären Verbindungen der Metalle (Legierungen), welche die niedrigsten Schmelzpunkte haben . . ., wie bei der Dampfelastizität gehören die Maxima und Minima chemisch reinen Verbindungen an.“

Die Trennung zwischen physischen und chemischen Verbindungen ist daher keine Trennung dem Wesen, sondern nur dem Grade nach. Bemerkenswert ist der Schluß, daß Maxima und Minima in der Dampfspannung oder beim Siedepunkte, sowie beim Schmelzen von Lösungen auf die Existenz von Hydraten in der wässerigen Lösung, bezw. auf bestimmte chemische Verbindungen in den Legierungen hinweisen.

Wiederum anders geartet sind die Ansichten, die Gay-Lussac[1]) entwickelt. Er will die Bezeichnung Lösung (dissolution) nur in dem

[1]) Gay-Lussac, Ann. chim. et phys. **67**, 435 ff. [1839]; Compt. rend. **8**, 1000 [1839].

Falle angewandt wissen, wo es sich — wie z. B. beim Lösen eines Salzes in Wasser — um keine Zersetzung zwischen dem Solvens und dem gelösten Stoffe handelt, „l'effet varie en général avec la température. Au contraire, dans la dissolution par un dissolvant acide et alcalin, il y a généralement décomposition, formation des nouveaux produits, et l'effet ne varie plus avec la température comme dans l'autre dissolution.“ Alsdann findet er, daß im Gegensatz zu Berthollet die Kohäsion im allgemeinen mit der Auflösung nichts zu tun hat: die festen Stoffe zeigen nämlich beim Durchgang durch ihren Schmelzpunkt, beim Uebergang von fest zu flüssig, keine Anomalien in ihrer Löslichkeitskurve. Gay-Lussac geht weiter als seine Vorgänger. Er zieht eine Parallele zwischen der Auflösung und Verdampfung: beide variieren mit der Temperatur; unzweifelhaft ist die Auflösung verknüpft mit einer reziproken Affinität zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff. „Mais les effets de l'affinité n'étant pas variables avec la température, tandis que ceux de la dissolution en dépendent essentiellement, il serait difficile de ne pas admettre que dans la dissolution, comme dans la vaporisation, le produit est essentiellement limité, à chaque degré de température, par le nombre de molécules pouvant exister dans une portion donnée du dissolvant; elles s'en séparent par la même raison que les molécules élastiques se précipitent par un abaissement de température; et, probablement encore, comme ces dernières, par la compression et la réduction de volume du dissolvant.“ ... „La dissolution serait donc essentiellement liée à la vaporisation, en ce sens, que l'une et l'autre sont dependantes de la température et obéissent à ses variations. Dès lors, elle doivent offrir toutes deux, sinon une identité d'effets complète, du moins beaucoup d'analogie.“ Im Zusammenhang mit dieser Hypothese über die Analogie zwischen Auflösung und Verdampfung entsteht nun die Frage, warum dann bei einzelnen Salzen (z. B. Natriumsulfat und -seleniat) mit der Temperatur die Löslichkeit plötzlich einen Schnittpunkt und einen absteigenden Gang zeigt, wo doch die Dampfspannungskurve regelmäßig ansteigt? Die Erklärung für diese Abweichung findet er darin, daß beim Schnittpunkt nicht mehr der ursprüngliche Körper vorliegt, welcher darüber hinaus sich auflösen soll, so beim Chlorhydrat, das bei 8° sich zersetzt, so beim Glaubersalz bei 33° C. Ferner konstatiert er, daß allemal ein wasserfreies Salz, das kein Hydrat zu bilden vermag, beim Auflösen im Wasser Kälte entwickelt, während umgekehrt die Auflösung eines zur Hydrat-

bildung befähigten Salzes unter Wärmeabgabe sich vollzieht. Diese Tatsache schafft eine weitere „Analogie zwischen der Auflösung und Verdampfung auch hinsichtlich der latent werdenden Wärme bei der Zustandsänderung". —

Die dargelegten Ansichten Gay-Lussacs verdienen eine besondere Aufmerksamkeit. Sie sind die Vorläufer unserer modernen osmotischen Lösungstheorie. Die von Gay-Lussac in allgemeiner Form angedeuteten Wechselbeziehungen zwischen Löslichkeit und Druck haben erst nach vielen Jahrzehnten (durch Sorby 1864, Braun 1887 u. a., noch jüngst (1909) durch Cohen), eine experimentelle, und alsdann durch Guldberg[1]) (1870), Braun (1887), J. J. Thomson (1888) eine mathematische Erledigung gefunden. Die Grundidee — die Analogie zwischen dem gelösten und gasförmigen Zustand des Stoffes — hat bekanntlich erst 1885—1887 durch das Genie eines van't Hoff[2]) ihre Ausgestaltung und thermodynamische Begründung erfahren, deren greifbares Ergebnis die osmotische Lösungstheorie ist. In der Einleitung zu seiner berühmten Abhandlung vom Jahre 1887 sagt van't Hoff: „Bei der Untersuchung, die im wesentlichen Kenntnis der chemischen Gleichgewichtsgesetze in Lösungen bezweckte, hat sich allmählich herausgestellt, daß eine tiefgehende Analogie, ja fast Identität mit den Gasen, speziell auch in physikalischer Beziehung vorliegt ..."

Daß nach Gay-Lussac (1839) auch Bizio[3]) (1845, besonders 1860), sowie Horstmann[4]) (1873), jeder von anderen Ueberlegungen ausgehend, zu der Analogie der Erscheinungen zwischen Gasen und gelösten Stoffen gelangten, muß noch hervorgehoben werden. Zu gewissen Zeiten scheinen bestimmte Ideen „in der Luft zu liegen", doch erst der große Geist vermag sie zu einer nutzbringenden Theorie zu gestalten.

Hatten wir vorher das Lösungsphänomen nur vom Gesichtspunkte der chemischen Verwandtschaft aus zu beleuchten gehabt, und suchte man beim Lösen nur nach Analogien mit chemischen Vorgängen, so treffen wir in den oben dargelegten Aeußerungen und Lösungstheorien neue Tendenzen: der Gesichtskreis der Chemiker

---

[1]) Vergl. Ostwalds Klassiker Nr. **139**, 62. — S. a. Rothmund, Löslichkeit, S. 81 [1907].

[2]) J. H. van't Hoff, Zeitschr. phys. Chem. **1**, 481 [1887]. Vergl. auch Ostwalds Klassiker Nr. **110**.

[3]) Bellati, Wiedemanns Beibl. d. Phys. **20**, 7 [1896].

[4]) Horstmann, Ostwalds Klassiker Nr. **137**, S. 37.

hat sich inzwischen erweitert; wenngleich man zwischen dem Solvens und dem gelösten Stoff gewisse anziehende Kräfte gelten läßt, so richtet man die Aufmerksamkeit auch auf andere Erscheinungsgebiete und ist bestrebt, eine Erklärung der Auflösung und Lösung durch Analogisierung mit anderen Energieformen (z. B. der Elektrizität) und mit besser erforschten physikalischen Phänomenen, welche ebenfalls eine Aenderung des Aggregatzustandes betreffen (z. B. der Verdampfung), zu erreichen. Gleichzeitig werden Ansichten laut, wie z. B. bei Grotthuß, daß in der Lösung die Molekeln des betreffenden Körpers nicht als etwas Stabiles, sondern als höchst labile, im ständigen wechselseitigen Austausch der Bestandteile befindliche Gebilde vorhanden sind.

Damit werden Ideen geschaffen, welche ihrer Zeit, d. h. dem Verständnis und Bedürfnis der Forscher dieses Zeitraums, vorauseilen; infolgedessen werden sie weder beachtet, noch geprüft und weiter ausgebaut. Erst nach einem halben Jahrhundert waren die wissenschaftlichen Faktoren so günstig gruppiert, daß diese — ehedem nur vermutungsweise geäußerten — Ansichten in strenger Formulierung hervortreten und ihren Siegeslauf in allen Gebieten der Chemie beginnen konnten.

Noch war die altgewohnte Betrachtungsweise als Forschungsmittel geläufiger; noch stand die chemische Seite des Lösungsphänomens in der Vorderreihe des Interesses; noch begnügte man sich damit, zu diskutieren und mit alten und neuen Gründen zu prüfen, ob der Lösungsvorgang ein chemischer sei? Und hatte man solches bejaht, dann trat die weitere Frage auf: Was entsteht bei der Auflösung? Ist es eine nach bestimmten einfachen Verhältnissen gebaute chemische Verbindung zwischen Solvens und gelöstem Stoff? Oder stellt die Lösung eine nach unbestimmten — unbestimmbaren, veränderlichen — Proportionen zusammengesetzte „Molekularverbindung“ vor? Dies sind die wesentlichen Probleme, welche bei der Mehrzahl der Chemiker, insofern sie nach dem Wesen des Lösungsvorganges und der Lösung forschen, in Erscheinung treten.

Doch nicht allein bei den Chemikern.

Es ist nun ein eigenartiges Zufallsspiel, daß die chemische Theorie der Lösungen und die Lehre von der Bildung flüssiger Molekularverbindungen in der Lösung gerade von der Seite der Physiker nicht nur eine Befürwortung, sondern auch experimentelle Stützen erfuhr.

Beginnen wir mit Biot, dem Entdecker des optischen Drehungs-

vermögens amorpher organischer Stoffe. Er hatte bereits 1817 an dem Terpentinöl nachgewiesen, daß dieses sowohl in flüssigem, als auch in dampfförmigem, ebenso auch in gelöstem Zustande die Ebene des polarisierten Lichtes im selben Sinne und in derselben Intensität ablenkt. Auch fand er, daß die Zucker, Gummi, die Kampfer ihr molekulares Drehungsvermögen unverändert beibehalten, ob sie in Wasser oder Alkohol, in verdünnter oder konzentrierter Lösung gemessen wurden. Es hat daher das optische Drehungsvermögen solcher aktiven Stoffe einen speziellen Charakter, „c'est de rester invariable sous toutes les influences qui modifient seulement les distances mutuelles des groupes moléculaires, sans altérer intimement leur constitution".[1]) . . . „Mais lorsque les groupes moléculaires actifs éprouvent un changement de constitution ou de composition chimique, on voit généralement leur pouvoir changer et acquérir des valeurs très-différentes." Hieraus ergibt sich für Biot ein experimenteller Weg, den chemischen Einfluß des Lösungsmittels auf einen aktiven gelösten Stoff von Fall zu Fall zu entdecken und dem Grade nach zu bestimmen: „Si les molécules constituantes de la substance A n'ont fait que se disséminer parmi celles du dissolvant inactif, comme dans une espace libre, les unes restant à l'égard des autres dans un état complet de mutuelle indifférence, la valeur de $[\alpha]$, conclue des observations, ne devra varier, ni avec le temps, ni avec le dosage, ni même par le changement de nature du dissolvant inactif. Mais, si l'on trouve que ces circonstances, ou seulement une d'entre elles, y apportent des changement trop sensibles . . . sans que d'ailleurs aucune portion du système se sépare de l'ensemble par précipitation, . . . on en devra conclure qu'il s'est opéré invisiblement, dans le système observé, une réaction chimique, par suite de laquelle le pouvoir rotatoire de la substance A a été modifié; soit qu'elle ait éprouvé quelque changement dans sa constitution primitive; soit, qu'en la conservant, elle ait formé avec le dissolvant des groupes moléculaires mixtes. . . . L'existence, ou la non-existence de ces réactions intestines, sera donc immédiatement décelée par la variation ou la constance du symbole $[\alpha]$, tel que nous l'avons établi." Dies der Gedankengang Biots. Das Experiment ergab nun, daß die Rechtsweinsäure in Wasser eine Aenderung des spezifischen Drehungsvermögens $[\alpha]$ mit der Aenderung der Konzentration, mit Zusatz von Borsäure u. a. er-

[1]) Biot, Mémoires de l'Acad. d. Sc. XV, 96, 177, 206 [1836]; vergl. auch Ann. chim. phys. (3), **59**, 8, 22 [1860].

fährt; hieraus muß nun Biot schließen, daß die Weinsäure beim Lösen in Wasser einer chemischen Aenderung sich unterwirft, und zwar bildet sich zwischen der Säure und dem Wasser „eine wahre chemische Verbindung". Ist sie nun nach bestimmten oder unbestimmten Proportionen zusammengesetzt? so fragt Biot. Da das Drehungsvermögen $[\alpha]$ mit der Konzentration und Temperatur veränderlich ist, so resultiert nach Biot, daß „l'acide forme avec l'eau une véritable combinaison chimique, laquelle n'est point définie dans ses proportions." Die chemische Natur des Lösungsphänomens unter gleichzeitiger Bildung von chemischen Verbindungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff (etwa Hydraten, Polymeren) erscheint hiernach sichergestellt, die Zusammensetzung dieser Molekularverbindungen ist jedoch veränderlich mit der Konzentration und Temperatur.

Die Beweismittel Biots sind unter den von ihm angenommenen Voraussetzungen überzeugend. Seine Schlußfolgerungen galten daher als gewichtige Stützen für die chemische Lösungstheorie. Erst in der Folge hat sich auf Grund weitausgedehnter Beobachtungen erkennen lassen, daß die Veränderlichkeit des spezifischen Drehungsvermögens mit der Temperatur, sowie in Abhängigkeit von der Natur des Solvens und von der Konzentration ein hochkompliziertes Phänomen ist, das auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden kann und noch augenblicklich nicht eindeutig geklärt ist[1]).

Wenn Biot aus den von ihm entdeckten und eingehend studierten Veränderungen des optischen Drehungsvermögens seine Rückschlüsse auf die Natur der Lösungen machte, so war es Poggendorff, welcher auf Grund allgemeiner Erwägungen nicht minder überzeugt für den Chemismus beim Lösungsvorgang eintrat[2]).

Er verwirft die Unterscheidung zwischen „Lösung" und „Auflösung", „schon deshalb, weil es unzählige Fälle gibt, wo es sehr schwierig wäre, sie folgerecht anzuwenden". . . . „Zwischen der Auflösung und der nach festem Verhältnis gebildeten Verbindung findet kein wesentlicher Unterschied statt. Die Homogenität der Masse ist, bis in die kleinsten wahrnehmbaren Teilchen, bei beiden vollkommen gleich; und es ist kein Grund vorhanden, die Auflösung bloß als eine mechanische Verbreitung des einen Stoffes in dem anderen anzusehen. Beweis dafür liefert unter anderem die wohlbekannte und für die

[1]) Vergl. z. B. Landolt, Optisches Drehungsvermögen, S. 190 ff. [1898]. — Walden, Berl. Ber. **38**, 345 [1905]; **39**, 658 [1906]; **40**, 2463 [1907]. — Winther, Zeitschr. phys. Chem. **55**, 257 [1906]; **56**, 703 [1906]; **60**, 590, 641, 685 [1907].

[2]) Handwörterbuch der Chemie von Liebig u. Kopp, Bd. I, S. 600 [1837].

ganze Chemie so wesentliche Tatsache, daß man nicht unterschiedslos jeden Körper in jeder Flüssigkeit auflösen kann ... daß vielmehr die Auflöslichkeit eines Körpers in einem anderen zu oberst von denjenigen Kräften abhängt, welche man mit dem unbestimmten Kollektivnamen chemische Verwandtschaft bezeichnet und als das Ursächliche der nach festen Verhältnissen gebildeten Verbindungen ansieht."

Indem Poggendorff auf die Tatsache hinweist, daß im allgemeinen die Lösungen eine größere Dichte zeigen, als dem arithmetischen Mittel aus den Dichten der Bestandteile entspricht, daß die Siedepunkte der Lösungen erheblich gesteigert sind, schließt er, daß hierfür chemische Kräfte maßgebend sind. Die Kriterien zur Unterscheidung der chemischen Verbindungen von den Lösungen, wie z. B. der feste Siedepunkt der ersteren im Gegensatz zu den letzteren, sind nicht ganz sicher, da auch Lösungen konstant sieden können (z. B. Salpetersäure, Salzsäure, Alkohol bei einem gewissen Wassergehalt). Eine scharfe Grenze zwischen beiden Gruppen zu ziehen ist unmöglich. „Die nach festen Verhältnissen gebildeten Verbindungen zeigen in diesen Verhältnissen und in der Stärke der ihre Bestandteile verknüpfenden Kräfte eine so große Verschiedenartigkeit, daß sie endlich ganz in die Auflösungen übergehen und man nicht umhin kann, diese als die letzten Glieder in der Stufenreihe der chemischen Verbindungen zu bezeichnen."

Von den Physikern Biot und Poggendorff wollen wir zu den Philosophen Dumas und C. J. B. Karsten übergehen. Bei der Darlegung der „Philosophie der Chemie" wird von der so reizvollen, weil so unbestimmbaren Frage nach dem Wesen der chemischen Affinität überhaupt ausgegangen.

Dumas[1]) — in seinen „Leçons sur la philosophie chimique", 1836 — äußert sich zu dieser Frage folgendermaßen: Die „molekulare Attraktion" kann unter drei wohlunterschiedenen Formen sich äußern, und zwar: unter den Molekeln ein und desselben Körpers — dies ist die eigentliche Kohäsion der Physiker; ferner unter den mehr oder weniger ähnlichen Molekeln, die sich mischen, wobei sie ihre individuellen Eigenschaften bewahren — dies ist „la force de dissolution", und schließlich unter den unähnlichen

[1]) Dumas, Leçons sur la philosophie chimique, I. Edit., S. 391 f. [1837]; II. Edit., S. 423 f. [1878].

Molekeln (molécules dissemblables), welche sich engstens vereinigen und ein Produkt mit ganz anderen Eigenschaften liefern: dies ist die Affinität. Während die physikalische Kohäsion keine Grenze für die Vereinigung der Molekeln kennt, ist die „Lösungskraft" an gewisse Grenzen gebunden, über die sie nicht hinausgehen, unterhalb welcher sie aber unbegrenzt variieren kann; die Affinität vereint nur in bestimmten, sprunghaft sich verändernden Proportionen. Sind nun die Lösungen ein unbestimmtes Gemenge, oder sind es chemische Verbindungen, die sich verdünnen? so fragt Dumas. Er antwortet alsdann: „Je puis dire en passant que je pencherais vers le dernier avis; cela d'ailleurs ne fait rien ici . . ."

Bei dem gelehrten C. J. B. Karsten waltet die Tendenz vor, „zu zeigen, daß alle Kräfte, mit denen man die Atome und Molekeln ausgestattet hat, ganz unzureichend sind, um über das Wesen der Materie überhaupt, und über die Bildung der spezifischen Arten derselben aus homogenen Mischungen insbesondere, einen Aufschluß zu geben". Hinsichtlich der Auflösung sagt er: „Auflösung ist die Vereinigung heterogener Körper zu einer homogenen Flüssigkeit. Die spezifische Qualität der Körper, ihre Kohäsion und Gestalt, ihre Wärmekapazität, ihr spezifisches Gewicht, oder alles, was sie zu einer besonderen Materie macht, wird durch die Auflösung vernichtet. Die Auflösung ist der chemische Prozeß." . . . „Ob die Körper der Auflösung, also des chemischen Prozesses, bei der Berührung fähig sind, kann nicht vorausgesehen werden . . . Die Fähigkeit des Auflösens, also auch des Aufgelöstwerdens, ist eine partikulare Eigenschaft der bestimmten Arten der heterogenen Materien . . . und die Auflösbarkeit eines Körpers in Wasser ist genau ebenso unbegreiflich als seine Verbindung mit anderen Materien, die man häufig nur allein als wahre chemische Verbindungen in Anspruch nehmen zu müssen vermeint." . . . „Die gegenseitige Vernichtung der Kohäsionszustände der Körper bei der durch die Bildung einer homogenen Mischung charakterisierten Auflösung ist also das Wesen des chemischen Prozesses, und die Mischung ist sein wahres und einziges Resultat. Unwesentlich und zufällig bleibt dabei der Umstand, ob die Körper, aus deren Verbindung die Flüssigkeit entstanden ist, in bestimmten oder in unbestimmten Verhältnissen der Mischung miteinander vereinigt sind[1])."

[1]) C. J. B. Karsten, Philosophie der Chemie, S. V, 53, 68 [1843].

Wenden wir uns nunmehr den Chemikern zu; wir erkennen unschwer, wie um die Mitte des vorigen Jahrhunderts fast ausnahmslos die hervorragendsten Vertreter der chemischen Wissenschaft — ob reiner, ob physikalischer und thermochemischer Richtung — das Lösungsphänomen chemisch betrachten und die Lösungen (man versteht darunter kurzweg die wässerigen) als chemische Verbindungen nach unbestimmten Verhältnissen ansehen.

Als ersten wollen wir den berühmten Begründer der Thermochemie, Heß, zitieren. In seinen, in russischer Sprache erschienenen „Grundlagen der reinen Chemie“ [1]) heißt es: „Das Wasser tritt mit vielen Körpern in Verbindungen ein. Diese Verbindungen sind zweierlei Art: 1. es vereinigt sich mit Körpern in bestimmten Proportionen. Solche Verbindungen nennt man Hydrate, z. B. gewässerte Schwefelsäure, gewässerter Kalk; in den gewässerten Säuren dient das Wasser als Base, in den wässerigen Basen nimmt es den Platz einer Säure ein; 2. es löst die Körper auf.“

Die weiteste Verbreitung und den größten Nachdruck erhielten diese Ansichten jedoch durch Leopold Gmelin und sein mustergültiges Quellenwerk „Handbuch der anorganischen Chemie“, das in vielen Auflagen deutsch und englisch erschien und die Lösungen im Sinne Bertholletes interpretierte. So sagt er [2]): „Die Affinität ist diejenige Anziehungskraft, vermöge welcher sich heterogene Stoffe zu einem Ganzen vereinigen, welches den auch noch so gut bewaffneten Sinnen gleichartig erscheint. Sowohl der Akt dieser Vereinigung, als auch das Produkt derselben heißt chemische Verbindung oder Mischung oder Gemisch, und in dem Falle Auflösung, Lösung, wenn das Produkt flüssig ist.“ . . . Dementsprechend behandelt Gmelin unter den Verbindungen des Wassers a) „proportionierte Verbindungen“ (Hydrate der Elemente, Säuren, Basen, Salze) und b) „Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen, mit überschüssigem Wasser. Wässerige Auflösungen, wässerige Stoffe“. Hinsichtlich der Auflösung von Flüssigkeiten oder festen Körpern in Wasser führt Gmelin (l. c. S. 525) noch aus, daß dieselbe teils unter Wärmeentwicklung, teils unter Wärmeaufnahme erfolgt, sowie daß die Lösungen meistens eine größere Dichtigkeit haben, als sich durch Rechnung als Mittel finden läßt. Ferner sagt er, wie in der Auflage vom Jahre 1821, so auch 1852: „Es

[1]) VII. Aufl., S. 27 [1849].

[2]) Leop. Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, V. Aufl., Bd. I S. 31 u. 518 [1852].

ist merkwürdig, daß das Wasser nur wenige einfache Stoffe auflöst, und diese nur in geringer Menge; daß es dagegen vorzüglich diejenigen Verbindungen aufnimmt, die einen seiner Bestandteile oder alle beide enthalten, . . . daß vorzüglich durch das Medium des Wassers die saure Reaktion der Sauerstoffsäuren, die alkalische der fixen Alkalien erst bemerklich wirkt."

VII. Kapitel.

Die chemische Lösungstheorie in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts: H. Kopp (1863), Guldberg und Waage (1867), Oudemans jr. (1873), J. H. van't Hoff (1877). Molekularverbindungen in der Lösung. Zerfall des gelösten Salzes in freie „Radikale": Valson (1870) bis Raoult (1885). Hydrattheorie: Berthelot, Mendelejeff (1865, 1887). Ansichten von Horstmann und L. Meyer. Restvalenzen von Armstrong und Pickering (1885).

Gestützt von so hervorragenden Physikern wie Biot und Poggendorff, verteidigt und verbreitet durch ein so bedeutendes Werk wie das Gmelinsche Handbuch der Chemie, überschritt die chemische Lösungstheorie die Mitte des vorigen Jahrhunderts, um einer neuen Entwicklung entgegenzugehen und bis zum Jahre 1887 sich einer uneingeschränkten Herrschaft zu erfreuen.

Die chemische Auffassung der Lösungen fand einen überzeugten Vertreter auch in H. Kopp, der, gleich berühmt als Historiker und Physikochemiker, mit seiner Autorität nicht wenig für die Weiterverbreitung der chemischen Lösungstheorie getan hat. Aus der von ihm verfaßten „Theoretischen Chemie" (1863), sowie aus den seiner Feder entstammenden Abhandlungen in dem Handwörterbuch der Chemie von Liebig[1]) nehme ich die nachstehenden Aeußerungen Kopps herüber.

„Chemische Verwandtschaft, chemische Affinität, auch chemische Anziehung, Wahlverwandtschaft, Affinitas, nennt man die Kraft, vermöge welcher ungleichartige Körper zu einem gleichartigen Ganzen verbunden und in dieser Verbindung zusammengehalten werden . . ." „Nach der eben gegebenen Definition der chemischen Verwandtschaft beruht auf ihr die Bildung und das Bestehen der chemischen Ver-

[1]) 1864, Bd. IX, Artikel: Verbindung und Verwandtschaft.

bindungen nach festen Verhältnissen und nach veränderlichen Verhältnissen; eine Annahme verschiedener Kräfte für beide Arten von Verbindungen läßt sich nicht begründen . . .“ „Die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen (Lösungen) werden im Allgemeinen durch Kräfte derselben Art zersetzt, wie die nach festen Verhältnissen. Sind auch die letzteren meistens durch größere Verwandtschaft der Bestandtheile zueinander zusammengehalten, als die ersteren, so ist dieses doch nicht immer der Fall.“ „Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen brauchen nicht nothwendig solche zu sein, deren Bestandtheile sich in allen Verhältnissen zu gleichartigen Substanzen vereinigen lassen, und Verbindungen nach festen Verhältnissen sind nicht lediglich solche, deren Bestandtheile nur in einem Verhältniß sich zu einem gleichartigen Körper verbinden lassen . . .“ „Die Lösung eines Salzes in Wasser ist eine Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen, wenngleich zur Lösung einer gewissen Menge des Salzes eine gewisse Menge Wasser erforderlich ist; denn die letztere Menge Wasser ist im Allgemeinen je nach der Temperatur veränderlich, und die gesättigte Salzlösung läßt sich mit allmählich zunehmenden Mengen Wasser vereinigen, ohne daß Ungleichartiges entsteht . . .“ „Wir können eine concentrirte wässerige Lösung als eine weniger feste oder lose chemische Verbindung des Wassers mit dem starren Körper ansehen, welche allerdings auf sehr schwacher chemischer Verwandtschaft beruht, da sie so leicht aufgehoben wird, und da die quantitativen Verhältnisse leicht geändert werden. Verdünnte Lösungen wären dann Gemenge von Wasser mit den concentrirten Lösungen . . .“ Dagegen müssen die Gasmischungen nach Kopp aus dieser Klasse der Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen ausgeschieden werden, da „nichts auf die Wirkung einer besonderen Kraft hinweist“; mit mehr Grund muß man die Gasmischungen als bloße Gemenge betrachten.

An ferneren Unterschieden lassen sich nach Kopp im allgemeinen noch die folgenden aufstellen: „Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen haben im Allgemeinen, wenn unter verschiedenen Umständen dargestellt, verschiedene Zusammensetzung . . .“ „Verbindungen nach festen Verhältnissen zeigen sich hinsichtlich der Zusammensetzung unabhängig von solchen Umständen . . .“ Ferner: „Die Eigenschaften der Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen liegen . . . in der Mitte zwischen denen der Bestandtheile oder bilden mindestens Uebergänge zwischen denselben.“ „Die Eigenschaften der Verbindungen nach festen Verhältnissen sind hingegen ganz andere, als die der Bestandteile.“ Die ersteren Verbindungen bilden sich

meist unter Temperaturerniedrigung, bei den letzteren wird aber in der Regel Wärme frei. Auch bezüglich der Zersetzungserscheinungen verhalten sich die beiden Klassen verschieden: „Bei den Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen kann durch allmähliche Steigerung der die Zersetzung bedingenden Umstände eine stetige Aenderung in der Zusammensetzung der Substanz bewirkt werden, wobei diese selbst in jedem Zeitteilchen gleichartig ist; . . . die Zersetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen bei allmählicher Steigerung der die Zersetzung bedingenden Umstände ist nicht eine der Steigerung entsprechend stetig vorschreitende, sondern entweder eine, so wie sie begonnen hat, auch sich vollendende, oder eine sprungweise auftretende."

Alle diese Merkmale gelten jedoch nur bedingt; sie gestatten uns allerdings, die Grenzfälle zu unterscheiden, dagegen gibt es zahlreiche Beispiele und Zwischenstufen, wo die Klassifizierung, ob nach bestimmten oder unbestimmten Proportionen, versagt. Auch die Lösungen (bezw. deren Sättigungsgrad) erweisen sich unabhängig von den verschiedenen Umständen, z. B. ob die gesättigte Lösung durch Schütteln und Rühren bei konstanter Temperatur (etwa 20° C.) oder durch Sättigen bei erhöhter und nachheriges Abkühlen auf 20° unter Auskristallisieren des Ueberschusses hergestellt wurde. Die Eigenschaften der Lösungen (Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen) sind keineswegs das arithmetische Mittel aus den Eigenschaften der Komponenten: man denke an die Farbänderungen beim Lösen und Verdünnen gewisser Kupfersalze, des Jods (je nach dem Solvens) des Bleijodids u. s. w.; man erinnere sich der Kontraktionen beim Mischen gewisser Flüssigkeiten, der Veränderungen in der inneren Reibung solcher Gemische, der oft erheblichen Wärmeentwicklung beim Mischen sogenannter indifferenter Flüssigkeiten; daß Lösungen oft einen konstanten Siedepunkt, dagegen Stoffe nach konstanten Proportionen einen veränderlichen haben können, zeigen die Beispiele der wässerigen Halogenwasserstoffsäuren einerseits, die reine Salpetersäure und Schwefelsäure anderseits; man denke auch an die elektrische Leitfähigkeit solcher Gemische, wo jeder Bestandteil an sich praktisch ein Nichtleiter ist u. s. w.

So schränkte denn bereits Buff[1]) die Bedeutung solcher Klassenmerkmale ein, umsomehr, als oft die Bildung der Körper nach festen Verhältnissen (etwa Hydraten) gleichzeitig mit den nach unbestimmten

[1]) Buff, Grundlehren der theoretischen Chemie, S. 13 f. [1866].

Proportionen (Lösung) stattfindet. „Die Bezeichnung der Grenze zwischen den Verbindungen nach willkürlichen und festen Verhältnissen ist mit großer Unsicherheit verbunden, die Uebergänge sind sehr allmählich und nur bei den Endpunkten finden sich die Verschiedenheiten in ganz charakteristischer Weise entwickelt“ (Buff). Noch vorsichtiger äußert sich Odling[1]), wenn er hervorhebt, „daß die extremen Fälle der Lösung und chemischen Aktion leicht voneinander unterschieden werden können; aber es gibt dazwischen viele Mittelstufen, für welche es außerordentlich schwer ist die Grenzlinie zu ziehen, so daß einige Chemiker geneigt sind, die Lösung und die verwandte Klasse von Erscheinungen als niedere Formen der chemischen Aktion oder wenigstens als den Uebergang von rein chemischer zu blos mechanischer Aktion zu betrachten“.

Da ist es umso bemerkenswerter, daß Guldberg und Waage, die Schöpfer einer mathematisch formulierten Theorie der chemischen Affinität, sich ganz auf den Boden der Lehren Berthollets stellen, wenn sie das Lösungsproblem in seiner Allgemeinheit betrachten.

Guldberg und Waage sprechen ihre Ansichten über den Charakter der Lösungen in ihren bahnbrechenden „Untersuchungen über die chemischen Affinitäten“ (1867) aus[2]). „Die chemischen Reaktionen zerfallen in zwei Hauptgruppen: 1. Addition und Dissoziation, 2. Substitution. Die Addition ist vom theoretischen Standpunkt aus der einfachste Vorgang. Zwei Atome oder zwei Gruppen von Atomen vereinigen sich zu einer neuen Gruppe; mit dieser letzteren kann sich eine dritte Gruppe u. s. f. vereinigen. Es können also Verbindungen mit einer großen Anzahl von Atomen entstehen. Aus diesem Grunde hat man zwischen zwei Arten chemischer Verbindungen unterschieden, nämlich Verbindungen in bestimmten und Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen. Weiter hat man angenommen, daß die letzteren eine von ersteren wesentlich verschiedene Gattung seien. Es scheint uns, daß der Unterschied zwischen den chemischen Verbindungen im eigentlichen Sinne (kristallisierten und nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzten) und den Verbindungen zweier Stoffe in beliebigen Verhältnissen innerhalb gewisser Grenzen, mehr und mehr durch die Entdeckung von kristallisierten Stoffen verschwindet, welche eine viel kompliziertere und ver-

[1]) Odling, A Manuel of Chemistry, Part. I [1861].
[2]) Vergl. Ostwalds Klassiker Nr. **104**, S. 17, 29.

änderlichere Zusammensetzung besitzen, als die bisher bekannten Verbindungen ... Man findet allmählich neue Verbindungen, welche man als Zwischenglieder dieser beiden Arten von chemischen Verbindungen betrachten kann, und sie beweisen, daß man zwischen ihnen keine natürliche und wohldefinierte Grenze ziehen kann. Bei Betrachtung der Lösungen, der Wärmeentwicklung bei ihrer Entstehung, ihres Siedepunktes etc. ist man geneigt, jenen Unterschied als rein graduellen und nicht als fundamentalen aufzufassen. Unserer Ansicht nach ist die Einwirkung zweier sich in unbestimmten Verhältnissen verbindender Stoffe aufeinander eine Addition von derselben Natur, wie die Addition der Chlorwasserstoffsäure und des Ammoniaks; und wir betrachten folglich die Kräfte, welche in beiden Fällen wirken, als Kräfte derselben Art." — Noch eine andere Bemerkung beider Autoren verdient hier betont zu werden. Unter den Umständen, welche die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion beeinflussen können, erscheint es nicht unwahrscheinlich, „daß die Molekeln eines Stoffes nicht frei in der Lösung verteilt, sondern zu größeren und kleineren Gruppen vereinigt sind ... Und variieren diese Gruppen mit der Temperatur? Ist jede dieser Gruppen in einer konzentrierten und verdünnten Lösung von gleicher Größe? Ist die Zahl der Gruppen während der ganzen chemischen Reaktion konstant? Dies sind Fragen, die noch zu lösen sind". Jene „Gruppen" von Molekeln würden wir heute als Verbindungen gleicher Molekeln, als assoziierte Molekeln, als polymere Molekeln [1]) ansprechen; bekanntlich verändert sich der Grad der Assoziation sowohl mit der Temperatur als auch mit der Verdünnung (schon Hittorf hatte solche polymere Molekeln des Kadmiumjodids, Zinkchlorids in Wasser und Alkohol entdeckt [1859]). Die Ansicht von Guldberg und Waage über den allmählichen Uebergang von Verbindungen nach bestimmten zu solchen in unbestimmten Verhältnissen hat in der Folgezeit noch weitere Stützen erfahren. Mallard und ebenso Klein beobachteten nämlich, daß gewisse Kristallhydrate (Zeolithe) wechselnde Mengen ihres Wassers verlieren können, ohne ihren Kristallbau zu ändern [2]); Tammann [3]) konstatierte ferner am Magnesiumplatincyanür, daß die homogenen roten Kristalle desselben zwischen $MgPt(CN)_4 + 6.8\,H_2O$ bis $+ 6.25\,H_2O$

[1]) Raoult (Compt. rend. **95**, 1032 [1882]) wies zuerst bei seinen kryoskopischen Untersuchungen solche verdoppelte Molekeln nach.

[2]) Vergl. auch J. H. van't Hoff, Vorlesungen, II, 141 [1903].

[3]) Tammann u. v. Buxhoevden, Zeitschr. anorgan. Chem. **15**, 319 [1897]; s. a. Zeitschr. phys. Chem. **27**, 323 [1898].

ohne Formverlust kontinuierlich sich ändern können. Schließlich muß betont werden, daß das Gesetz der einfachen multiplen Proportionen mit der Valenzlehre verknüpft ist; wir kennen nun hochkomplizierte Kristallhydrate, Molekularverbindungen (z. B. Polykieselsäuren und deren Verbindungen mit Molybdän-, Wolfram- und Vanadinsäure, etwa die kristallinische Verbindung: $[(NH_4)_6 Si V_2 W_{10} O_{40} + 21 H_2O]$, in denen die Valenzlehre versagt, ebenso wie nach Tammann[1]) in der Mehrzahl der Metallverbindungen (Legierungen). Wollte man alle diese chemischen Individuen nach den einfachen Valenzregeln aufbauen, so würden keine einfachen Proportionen resultieren. Noch ganz jüngst hat E. Löwenstein[2]) die Zahl und Art solcher kristallinischen Hydrate, welche ganz kontinuierlich ihr Kristallwasser verlieren, wobei die Kristalle vollkommen klar bleiben, erheblich vermehrt: Zeolithe und deren Substitutionsprodukte, Oxalate der seltenen Erden, komplexe Oxalate des Al und Fe, Strychninsulfat. Es liegen also hier bestimmte, wohl kristallisierte chemische Individuen vor, in welchen das Wasser trotzdem nach veränderlichen Verhältnissen gebunden ist.

Eine weitere Stütze für die Bildung und das Vorhandensein solcher Verbindungen nach unbestimmten Verhältnissen, d. h. solcher flüssiger Molekularverbindungen in der Lösung finden wir in den Versuchen von Oudemans jr. Dieser Forscher, bekannt durch sein Gesetz des optischen Drehungsvermögens gelöster Stoffe, sieht sich veranlaßt, behufs Erklärung der von ihm beobachteten Veränderlichkeit der spezifischen Drehung die Bildung von chemischen Verbindungen zwischen den Molekeln des aktiven Stoffes und des optisch inaktiven Solvens anzunehmen. Solches hatte ja bereits Biot getan. Alsdann sagt er[3]): „Eine active Substanz wird von verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Intensität angezogen, und dadurch wird nach der Ansicht vieler Chemiker und Physiker die verschiedene Löslichkeit bedingt. Je nachdem eine Flüssigkeit im Stande ist, mehr von einer activen Substanz aufzunehmen, wird sie auch innigere moleculare Combinationen damit bilden können ...“

Wenn man nun die Existenz solcher Molekularverbindungen in der Lösung als eine Tatsache hinnimmt, so entsteht die weitere Frage: Wie hat man sich ihre Bildung zu denken, falls beide Stoffe — das Lösungsmittel und der gelöste Körper — vom Standpunkte

[1]) Tammann, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 797 [1908].
[2]) E. Löwenstein, Zeitschr. anorg. Chem. **63**, 69 [1909].
[3]) Oudemans jr., Lieb. Ann. **166**, 73 [1873].

der Lehre von der konstanten Valenz aus gesättigte Molekeln bilden? Es ist kein geringerer als J. H. van't Hoff, welcher diese Existenz von flüssigen Molekularverbindungen annimmt[1]) und zu deuten versucht. „In erster Linie kann sie Folge sein von bis jetzt unberücksichtigten Valenzen eines oder mehrerer der zusammengetretenen Atome: sodann kann aber auch der Bau des Ganzen neue Hauptanziehungsrichtungen, Valenzen herbeiführen. Darüber läßt sich nur durch Betrachtung einer größeren Zahl entscheiden, und in dieser Beziehung stellt sich der Methylalkohol neben Wasser und andere Körper (Dimethyläther, Ameisensäure u. a.), dadurch ausgeprägt, daß sie ein Sauerstoffatom gemein haben. Somit ließ sich behaupten, daß die neuauftretenden Valenzen davon herrühren." Anderseits zeigt er, daß und wie „eine Atomvereinigung, ein Molekül, sich anderen gegenüber in der nämlichen Art und Weise, nur weniger scharf, äußert, wie das Atom selbst; auch das Molekül hat Affinität und Valenz . . ." Durch diese Supplementär- und Molarvalenzen ist nun die Möglichkeit für die Bildung solcher Additions-, Assoziations- und Molekularverbindungen gegeben; sie können stabil und kristallinisch sein, also bestimmte chemische Individuen. Sie bilden sich jedoch auch in der Lösung: „Daß beim Zusammenbringen von Methylalkohol (analog beim Athylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure u. a.) und Wasser nicht einfache Mischung stattfindet, zeigen alle dabei eintretenden Erscheinungen"[1]) . . . „Es handelt sich hier um eine Reaction, die, zur Bindung von Methylalkohol und Wasser führend, sogleich durch die freie Zersetzung des Reactionsproductes beschränkt ist." Wie hier, so auch im Fall der Ameisensäure: „Es bildet sich jedenfalls ein Hydrat, das aber bei gewöhnlicher Temperatur in der Flüssigkeit einer teilweisen Zersetzung, Dissoziation unterliegt, und bei jedem Verhältniß der gemischten Theile stellt sich ein bestimmtes Gleichgewicht ein."

Die eben dargelegten Ansichten van't Hoffs stellen einen bedeutenden Fortschritt dar gegenüber den früheren, allgemein gehaltenen Darstellungen. Sie stehen im Einklange mit den inzwischen erschlossenen großen Erkenntnisgebieten. In den Jahren 1856—1857 hatten Krönig und Clausius die kinetische Gastheorie entwickelt, nachdem schon 1851 Williamson die kinetische Vorstellungsweise auch für rein chemische Phänomene erfolgreich angewandt hatte. Seit 1857 hatte H. Sainte-Claire Deville mit seinen Schülern die

---

[1]) J. H. van't Hoff, Ansichten der organischen Chemie, I. Teil, S. 4, 34, 39, 55, 131 [1877—1881].

grundlegenden Arbeiten über die Zersetzung und Dissoziation chemischer Körper ausgeführt. Nachdem Berthelot und Péan de St. Gilles (1862/63) ihre Studien über die Geschwindigkeit der Esterbildung veröffentlicht, schaffen — durch diese veranlaßt — Guldberg und Waage (1864—1867) ihre bahnbrechenden Arbeiten über „die chemischen Affinitäten". Die Lehre von der chemischen Affinität wandelt sich in eine quantitative Disziplin um; die Bewegung der Atome und Molekeln, Reaktionsgeschwindigkeit, chemisches Gleichgewicht, Massenwirkung, Dissoziation und Assoziation werden neue Begriffe; Maß und Zahl entfalten ihre Herrschaft in den chemischen Vorgängen und Zuständen. Die Thermochemie, vertreten durch die unermüdlich schaffenden größten Vertreter J. Thomsen (seit 1853) und M. Berthelot (seit 1863), tritt von einer anderen Seite an die Lösung des Affinitätsproblems heran und fördert ihrerseits eine überwältigende Fülle von Maßzahlen zu Tage. Und Horstmann (seit 1869) erweitert die Wege der chemischen Forschung durch die rechnerische Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Probleme. Endlich J. H. van't Hoff, welcher in seiner „Etudes de dynamique chimique" (1884) mit dem ganzen Rüstzeug der Experimentalkunst, mathematischen Analyse und Thermodynamik die Lehre vom chemischen Gleichgewicht und von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit behandelt und entwickelt.

Es konnte nicht ausbleiben, daß diese neuen Forschungsmittel und Erkenntnisse auch auf die Lehre und das praktische Studium der Lösungen sich übertrugen. Dieser Umschwung äußert sich in den oben zitierten Ansichten van't Hoffs (vom Jahre 1877); er tritt uns entgegen in den nachher zu zitierenden Anschauungen Berthelots. Insbesondere ist es die von Sainte-Claire Deville erschlossene Gruppe der Dissoziationserscheinungen bezw. des Zerfalls und der Aufspaltung verschiedener Stoffe beim Uebergang in den dampf- und gasförmigen Zustand, welche durch ihren Eingriff in die Lehre von der „konstanten Valenz" neue Untersuchungen, Probleme und Begriffe schafft: man beginnt die im Gaszustande sich abspielenden Vorgänge zur Veranschaulichung der Vorgänge in Lösungen heranzuziehen; ganz allmählich gewöhnt man sich daran, beide — die verdampften und die gelösten Stoffe — miteinander zu vergleichen. In diesem Sinne müssen wir der Untersuchungen von C. Alph. Valson (1870)[1] über die Kapillarität und die Dichte äquivalenter verdünnter wässeriger Salz-

[1] Valson, Compt. rend. **73**, 441 [1871]; Ann. chim. phys. (4) **20**, 387 [1870].

lösungen besonders gedenken: die spezifischen Gewichte und die Kapillarität ergaben sich als additive Eigenschaften, als Summe zweier Konstanten, von denen die eine dem Säure-, die andere dem Metallradikal zukommt. Die beiden Bestandteile oder „Radikale" (heute sagen wir Ionen) der Salzmolekeln können daher betrachtet werden „comme parvenues à l'état de liberté"; dies gilt jedoch nur für „un milieu dissolvant suffisamment étendu". Weiter sagt Valson: „Il y a là quelque chose d'analogue à ce qui se passe dans les phénomènes de dissociation signalés par M. Henri Sainte-Claire Deville."

Beim Studium der Wärme- und Dichteverschiebungen beim Lösen von Salzen in Wasser gelangen Favre und Valson[1]) wiederum zu demselben Ergebnis. Sie sagen: „En présence des résultats inscrits . . ., n'est on pas autorisé à se démander si l'action dissolvante de l'eau sur les sels n'aurait pas pour effet de dissocier leurs éléments et de les amener, sinon à un état de liberté complète, du moins à un état d'indépendance réciproque, qu'il serait difficile de définir dès maintenant, mais cependant très-différent de leur état primitif? . . ." „La dissolution a pour résultat de donner aux éléments des corps dissous une indépendance réciproque . . ." „C'est la conséquence à laquelle nous avons été le plus souvent amenés dans le cours de nos recherches. Sans entrer dans plus de détails, nous nous contenterons de rappeler sommairement ce que nous avons déjà dit sur la thermoneutralité, sur les modules des densités . . ., et enfin sur les modules de coercition."

Um dieselbe Zeit waren noch andere bedeutsame Beobachtungen über den additiven Charakter der Eigenschaften von Salzen gemacht, wobei wiederum die sehr verdünnten Lösungen einen besonderen Zustand darstellten. Wenn einst Biot aus dem Drehungsvermögen gelöster aktiver Stoffe auf die Bildung von Molekularverbindungen zwischen gelöstem Stoff und Solvens geschlossen hatte, so ließ sich umgekehrt aus den Untersuchungen von Landolt (1873)[2]) und Oudemans jr.[3]) an den gelösten Salzen aktiver Alkaloidbasen und aktiver Säuren schließen, daß die optisch aktiven Radikale in der Lösung gleichsam unabhängig existieren, da in genügend verdünnten

[1]) Compt. rend. **75**, 1004 [1872]. S. a. Person, Ann. chim. phys. (3) **13**, 448 [1851].

[2]) Landolt, Berl. Ber. **6**, 1073 [1873].

[3]) Oudemans jr., Ann. d. Chem. **182**, 33 [1876]; **197**, 48 [1879]; **209**, 38 [1881]; Rec. des Trav. de P.-B. **4**, 166 [1885].

Lösungen Salze einer aktiven Säure mit verschiedenen inaktiven Basen bezw. einer aktiven Base mit verschiedenen inaktiven Säuren bei äquivalenter Konzentration gleiches Drehungsvermögen zeigen, unabhängig von der Natur des optisch inaktiven Radikals. Des weiteren hatte F. Kohlrausch[1]) (1879) auf dem Gebiete der elektrischen Leitfähigkeit verdünnter wässeriger Lösungen das Gesetz von der „unabhängigen Beweglichkeit der Ionen" entdeckt: das molekulare Leitungsvermögen eines binären Elektrolyten (Salzes) ist gleich der Summe der Leitfähigkeiten beider Ionen. Schließlich verweisen wir noch auf die Untersuchungen von Gladstone[2]) und Kanonnikoff[3]) über das spezifische Lichtbrechungsvermögen wässeriger Salzlösungen; der erstere Forscher schloß aus seinen Messungen, daß die Zahlen für die Lichtbrechung eines Salzes in Lösung „are made up of two components, the one depending on the metal, the other on the substance combined with it". Das Lichtbrechungsvermögen ist also eine additive Eigenschaft. Zu analogen Schlüssen gelangte seinerseits H. de Vries beim Studium der „osmotischen Kraft verdünnter Lösungen"; er sagt: „Pour les sels examinés, le coefficient isotonique est égal à la somme des coefficients partiels de toutes les parties composantes"[4]). Alsdann wollen wir noch der wenig beachteten Worte Jul. Thomsens gedenken, mit denen er den ersten Band seines großen Werkes „Thermochemische Untersuchungen" abschließt; er kommt zu dem Schluß, „daß die wässerigen Lösungen der Körper dieselben in einem Zustande enthalten, der ebenso wie der gasförmige Zustand die physikalischen Eigenschaften der Körper in der einfachsten Art erkennen läßt und eine unmittelbare Vergleichung derselben gestattet"[5]).

Alles dies sind Vorarbeiten oder Vorahnungen der elektrolytischen Dissoziationstheorie. Die Idee von dem freiwilligen Zerfall der gelösten Salze in Ionen lag zu jener Zeit gleichsam in der Luft, ja sie wurde sogar unabhängig von Arrhenius bereits von F. M. Raoult[6]) (März 1885) bestimmt ausgesprochen. Nachdem Raoult seine Messungen der Gefrierpunkte von wässerigen Salzlösungen mitgeteilt und die Gefrierpunktserniedrigung als eine additive Eigenschaft erkannt hatte, beleuchtet er „die spezielle Konstitution der in Wasser gelösten

[1]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 168 [1879]; **26**, 313 [1885].
[2]) Gladstone, Phil. Trans. 1868; s. a. Phil. Mag. (4) **36**, 313 [1868].
[3]) Kanonnikoff, Journ. prakt. Chem. (2) **31**, 321, 339 [1885].
[4]) H. de Vries, Compt. rend. **97**, 1084 [1883].
[5]) Jul. Thomsen, Thermochem. Untersuchungen, Bd. I, S. 449 [1882].
[6]) Raoult, Ann. chim. phys. (6) **4**, 427 [1885].

Salze" und schließt also: „Ainsi donc, la diminution des hauteurs capillaires, l'acroissement des densités (Valson), la contraction du protoplasme (de Vries), l'abaissement du point de congélation (Raoult), bref, la plupart des effets physiques produits par les sels sur l'eau dissolvante sont la somme des effets produits séparément par les radicaux électropositifs et électronégatifs qui les constituent, et qui agissent comme s'ils étaient simplement mélangés dans les liquides." Des weiteren fügt Raoult hinzu, daß diese besondere Konstitution der Salze sich in keinem anderen Solvens außer Wasser wiederfindet.

Nach dieser Abschweifung wenden wir uns der Betrachtung der Ansichten des als Synthetiker, Thermochemiker und chemischer Historiker gleich berühmten Marc. Berthelot zu. In seinem Werk „Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie" spricht sich Berthelot folgendermaßen aus[1]): „Der normale Vorgang der Auflösung steht in gewisser Weise zwischen einer einfachen physikalischen Mischung und einer wirklichen chemischen Verbindung . . ." „Es darf angenommen werden, daß der Ausgangspunkt zur Bildung einer Lösung in dem Entstehen gewisser bestimmter Verbindungen zwischen Lösungsmittel und aufgelöstem Körper beruht, solche wären beispielsweise die bestimmten Hydrate, die in der Lösung selbst vorhanden sind . . ." „Jede Lösung stellt eine Mischung dar, die gebildet ist von dem Lösungsmittel einerseits und von dem gelösten, nach bestimmten Proportionen mit dem Solvens verbundenen Körper anderseits." Zuweilen bildet sich eine solche Verbindung vollständig, z. B. in den Fällen der Vereinigung starker Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) mit Wasser. Manchmal jedoch tritt die Bildung solcher Verbindungen nur partiell ein, die Lösung repräsentiert dann ein im Dissoziationszustande befindliches System, in welchem die wasserfreie Substanz, das Hydrat und das Wasser ein Gleichgewicht darbieten; hierher gehören die Lösungen vieler Salze der Alkalien. „Der gelöste Stoff kann aber auch mehrere bestimmte Hydrate bilden, wobei die einen beständig, die anderen dissoziiert, jedoch in der Lösung nebeneinander vorhanden sein können. Sie stellen dann ein Gleichgewichtssystem dar, in welchem die relativen Mengen jedes einzelnen Hydrats mit der Wassermenge und Temperatur sich verändern, sowie auch durch die Anwesenheit z. B. von Säuren oder Basen beeinflußt werden, falls

[1]) Berthelot, Mécanique chimique, Tome II, 160 ff., auch 80, sowie I, 508 [1879].

diese ihrerseits mit dem Wasser oder mit dem ursprünglich gelösten Stoff sich verbinden können. Der Löslichkeitskoeffizient der Substanz kann variieren infolge der Dissociation, welche diese Hydrate in verschiedenem Grade je nach der Temperatur erleiden werden."

Es ist ein eigentümlicher Umstand, daß gerade diejenigen Männer, welche die chemische Verwandtschaftslehre am meisten bebaut und die größten Schätze zu Tage gefördert haben, sowohl die chemische Natur des Lösungsphänomens im allgemeinen, als auch die Existenz von flüssigen Hydraten Molekularverbindungen zwischen Solvens und gelöstem Stoffe im besonderen als wahrscheinlich oder zweifellos sicher angenommen haben: Berthollet, Heß, Guldberg und Waage, Horstmann, Berthelot, van't Hoff. Könnte dies nicht als ein Beweis für die überaus große Wahrscheinlichkeit und Zweckdienlichkeit der chemischen Lösungstheorie dienen? Oder ist das Wesen der chemischen Affinität zu elastisch und unbestimmt, also derart, daß die mathematischen Endergebnisse jener vorbildlichen Untersuchungen von demselben überhaupt nicht sichtbar beeinflußt werden und nur die Wirkung von Bedeutung ist? In jedem Fall sollte es uns nachdenklich stimmen, daß gerade diese großen Geister in dem Lösungsphänomen wesentlich einen chemischen Vorgang erblickten.

Doch kehren wir zu unserer chronologischen Betrachtung der Lösungstheorien zurück. Indem wir in unserem Bericht über die Weiterentwicklung der chemischen Lösungstheorien fortfahren, müssen wir nunmehr eines Forschers ausführlicher Erwähnung tun, der als chemischer Denker zu den hervorragendsten Vertretern unserer Wissenschaft zählt, sowie in der Verteidigung des Chemismus und in dem Ausbau der chemischen Lösungstheorie die größte Ausdauer betätigt hat: es ist D. Mendelejeff, mit dessen Namen die Hydrattheorie der Lösungen dauernd verknüpft ist. Bereits 1865 in seiner klassischen Experimentaluntersuchung: „Ueber die Vereinigung des Alkohols mit Wasser" (S. 3 f. 1865), ist diese Lebensaufgabe vorgezeichnet. Ich zitiere daraus folgende Aeußerungen Mendelejeffs: „Die unbestimmten chemischen Verbindungen haben, im Vergleich zu der großen Bedeutung, welche sie in der Reihe der zusammengesetzten Körper beanspruchen, nur eine überaus geringe Untersuchung erfahren. Die Aehnlichkeit der ersteren mit den bestimmten chemischen Verbindungen ist unzweifelhaft, wenn man die Aenderung der Eigenschaften berücksichtigt, welche bei der Bildung dieser und jener, selbst im gasförmigen Zustande, auftritt . . . Es sind Gründe zu der Annahme vorhanden, daß das Fundamentalgesetz der

Verbindungsverhältnisse nicht allein im Moment der Bildung neuer bestimmter Verbindungen sich betätigt und seine Geltung auch für den Zustand des chemischen Gleichgewichts beibehält, sondern sogar teilnimmt bei der Bildung von so charakteristischen unbestimmten Verbindungen, wie es die Lösungen sind. Als einer der Hauptgründe dient die längst geäußerte Meinung, daß bei der Bildung von Lösungen die erheblichste Aenderung in den Eigenschaften dann auftritt, wenn zwischen den Mengenverhältnissen der die Lösung bildenden Substanzen molekulare Verhältnisse obwalten. Die Untersuchungen bezogen sich hauptsächlich auf die Volumänderungen, welche bei der Bildung von Lösungen stattfinden. Ure, Rudberg und Kopp insbesondere haben zur Festigung dieser Ansicht in der Wissenschaft beigetragen ..." „Im übrigen erachte ich es nicht für überflüssig auszusprechen, daß die Betrachtung der Gesamtheit der gegenwärtig bekannten und die unbestimmten chemischen Verbindungen betreffenden Tatsachen mich zu der Ueberzeugung geführt hat, daß die bestimmten chemischen Verbindungen nur einen besonderen Fall der unbestimmten chemischen Verbindungen repräsentieren, und daß die weitere und vollständigere Erforschung der letzteren sich auf die theoretischen Ansichten über den ganzen Komplex der chemischen Kenntnisse äußern wird. Das Sammeln der Materialien, welche zur Lösung der Frage über die unbestimmten chemischen Verbindungen erforderlich sind, bildet die Aufgabe meiner Arbeiten, deren erstes Beispiel ich in dieser Untersuchung darbiete." — Seine Ansichten über die chemische Natur der Lösungen hat nun Mendelejeff im Verlauf von vierzig Jahren sowohl durch theoretische Betrachtungen, als auch durch ausgedehnte experimentelle Untersuchungen zu verbreiten, weiter zu bilden und zu beweisen versucht. Der eben erwähnten ersten experimentellen Arbeit schlossen sich seit 1868 weitere an[1]), und die Auffindung des bei -23^0 schmelzenden Hydrats $NaCl.10H_2O$ gibt ihm den Vorwand, für die Lösungen zwei Fälle zu charakterisieren: erstens die Bildung von bestimmten Lösungen, d. h. chemischen, molekularen Verbindungen, und zweitens die Bildung von Lösungen, wie sie gewisse Gase (Sauerstoff, Stickstoff u. a.) liefern. Für die literarische Bearbeitung dieser Probleme diente Mendelejeff sein hervorragendes Lehrbuch „Grundlagen der Chemie", das im selben Jahre (1868) erstmalig zu erscheinen begann. Zur Illustration seiner Anschauungen und des fortschreiten-

[1]) Mendelejeff, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **1**, 9 [1869]; **3**, 248, 249 [1871]; **7**, 147 [1875]; **16**, 93, 184, 455, 643 [1884]; **18**, 4, 64 [1886]; **19**, 242, 335 [1887].

den Ausbaus derselben entlehne ich der vierten Auflage (vom Jahre 1881) folgende Stellen: „Eine Verbindung nennen wir eine solche Wechselwirkung, bei welcher aus zwei Körpern ein einziger, homogener gebildet wird . . . Bei der Auflösung wirkt, analog wie bei den wahren chemischen Verbindungen, eine besondere Kraft, und die Auflösung wird bedingt durch eine besondere Art von Bewegung (chemische Energie der Substanz), welche dem aufzulösenden Körper und dem Lösungsmittel eigen ist . . . Die in den Lösungen wirksame Kraft hat eine verschiedene Intensität, beginnend mit der so schwachen Anziehung, bei welcher die Eigenschaften des Wassers, z. B. dessen Verdampfungsvermögen, nur wenig geändert sind, und abschließend mit den Fällen der starken Anziehung zwischen dem Wasser und dem gelösten oder chemisch mit ihm verbundenen Körper. Eine deutliche, scharfe Scheidung ist hier unmöglich, aber in jedem Fall werden wir einen besonders charakteristischen Fall der Löslichkeit dann haben, wenn die bei der Auflösung wirksame Kraft schwach, die Aenderung der Eigenschaften des Wassers gering und für die Sättigung eine Grenze sein wird. Dieser Fall tritt ein, wenn die Löslichkeit nicht groß und bestimmt ist . . . Bei der Auflösung von Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern in Wasser müssen wir daher unterscheiden die Fälle der erheblichen und unbegrenzten Löslichkeit von den Fällen der bestimmten, geringen und begrenzten Löslichkeit. Die ersteren nähern sich den gewöhnlichen chemischen Erscheinungen (hinsichtlich der Bildung stabiler chemischer Verbindungen), und nur die zweiten werden wir hauptsächlich im Auge haben, wenn wir von den Lösungen sprechen . . . Man sollte meinen, daß die Erfolge der weiteren Entfaltung der Chemie erheblich abhängen werden von der Ausarbeitung der Kenntnisse über die Bildung von solcher Art chemischen Verbindungen, wie es die Lösungen, d. h. die wenig stabilen oder die sogenannten unbestimmten Verbindungen sind. Den Uebergang von diesen zu den mehr stabilen oder sogenannten bestimmten Verbindungen bilden jene Stoffe, deren Existenz in Lösungen wir annehmen müssen und die aus den Lösungen gasförmiger, fester und flüssiger Substanzen in Wasser sich bilden.“ Es sind das die bei der Destillation von wässerigen Lösungen gewisser gasförmiger und flüssiger Stoffe sich bildenden beständigen Körper von bestimmtem Gehalt an Wasser und gelöstem Stoff. „Oder auch umgekehrt, jene bestimmten Verbindungen, mit denen die Chemie vorzugsweise sich beschäftigt, sind, aller Wahrscheinlichkeit nach, nichts anderes als Grenzformen derjenigen Fälle von Verbindungen, welche durch die

Lösungserscheinungen gegeben sind. Die Lösung aber ist eine bestimmte Verbindung mit Wasser, die im Dissoziationszustande sich befindet."

Die umfangreichen Experimentaluntersuchungen Mendelejeffs über die chemische Zusammensetzung dieser „bestimmten Verbindungen mit Wasser", bezw. über deren Diagnostizierung durch physikalische Daten wollen wir nachher besprechen. Unsere Schilderung wollen wir vorerst weiterführen.

Einen weiteren Verfechter der chemischen Lösungstheorie treffen wir in der Person des bekannten Chemikers Jos. P. Cooke; in seinem Werk „Chemical Philosophy" (1882, S. 151) spricht er es aus, „that the facts seem to justify the opinion that solution is in every case a chemical combination of the substances dissolved with the solvent, and that it differs from other examples of chemical change only in the weakness of combining force."

Daß Mendelejeff die konzentrierten Lösungen anders behandelt und betrachtet als die verdünnten, dürfte aus folgendem zu ersehen sein. Im Jahre 1884 veröffentlicht er eine Abhandlung [1]), in der er — auf Grund der Daten Grassis über die Zusammendrückbarkeit — die Druckgrößen berechnet, welche der Ueberführung eines Salzes in die wässerige Lösung entsprechen. Alsdann folgt eine Abhandlung „über den Zusammenhang der Dichte von Salzlösungen mit den Molekulargewichten der gelösten Stoffe" [1]). In derselben konstatiert er, daß bei Verdünnungen von 1 Mol Salz auf 100 Mole Wasser die Dichten deutlich mit den Molekulargewichten der gelösten Stoffe anwachsen. Er wendet sich nun den äußerst verdünnten Lösungen deshalb zu, „weil gerade in diesem Falle die größte Veränderung der Eigenschaften bemerkbar wird und dann die gelöste Substanz in einem ebenso zerstreuten oder verdünnten Zustande sich befindet ... wie im Gaszustande ... Wenn für die Dämpfe infolge der Entfernung der Molekeln einfache Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Molekeln und dem Molekulargewichte auftreten, so kann man hoffen, daß auch für die Lösungen, insbesondere die stark verdünnten, eine ähnliche Einfachheit der Beziehungen existieren wird ... Dieserart muß man hoffen, für die nicht flüchtigen, gelösten Stoffe durch das Studium der Dichte der Lösungen eine Methode zur Ermittlung des Molekulargewichts zu finden." Der Grundton dieser Aeußerungen

[1]) Mendelejeff, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **16**, 93, 643 [1884], sowie 184—187 [1884]. Vergl. a. Walden, Berl. Ber. **41**, 4766 ff. (1908).

ist: Analogie zwischen dem Stoff in stark verdünnten Lösungen und im Gaszustande, und Anwendung des Avogadroschen Gesetzes auch auf diese äußerst verdünnten Lösungen.

Wir stehen am Vorabende der Geburt der osmotischen Lösungstheorie. Das, was Mendelejeff erstrebte, wurde auf anderer Grundlage und weit umfangreicher durch van't Hoff verwirklicht. Große Ereignisse werfen ja ihre Schatten voraus. — Die Lehrbücher der Chemie reproduzieren aber nach wie vor die chemische Lösungstheorie, wie sie einst Boerhave konzipiert, Berthollet erweitert und Kopp ausführlich dargelegt. Daß sie 1885 die anerkannte Herrscherin ist, können wir auch aus der Tatsache entnehmen, daß Horstmann in seiner „Theoretischen Chemie", welche eine gänzliche Neubearbeitung des gleichlautenden Werkes von Kopp (1863) ist, fast unverändert jene oben skizzierten Ansichten von Kopp wiedergibt[1]). „Als chemische Verbindung bezeichnet man ... jede homogene Vereinigung ungleichartiger Stoffe, in welcher die Eigenschaften der Bestandteile nicht mehr unverändert erkennbar sind. Die Musterung der Gewichtsverhältnisse aller zusammengesetzten Stoffe, welche unter diese Definition fallen, läßt sofort zwei große Abtheilungen erkennen: Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen und Verbindungen nach festen Verhältnissen der Bestandtheile ..." „Die Lösung eines Salzes in Wasser ist eine Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen ..." Die Merkmale, welche für die beiden Gruppen aufgeführt werden, sind wesentlich dieselben, wie wir sie bereits bei Kopp dargelegt haben. Alsdann behandelt Horstmann die „Zusammensetzung der Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen". „Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen bilden hauptsächlich Flüssigkeiten unter einander und mit festen oder gasförmigen Stoffen. Man kennt indessen auch solche zwischen festen Körpern unter einander (Metalllegirungen, gemischte Krystalle isomorpher Substanzen), und zwischen festen und gasförmigen Körpern (Occlusion, z. B. von Wasserstoff in Palladium). Manche Stoffe können sich in jedem Verhältniß verbinden (Gold und Silber, Wasser und Alkohol); bei anderen beobachtet man Verbindungsfähigkeit nur in den Grenzen gewisser Mengenverhältnisse (Wasser und Kochsalz oder Aether)."

Im Anschluß hieran sei noch das Urteil Loth. Meyers mitgeteilt, weil er als Mitschöpfer des periodischen Systems der Elemente und als Autor des vorzüglichen Werkes „Die modernen Theorien der

[1]) Horstmann, Theoretische Chemie, S. 16 f., 20 f. [1885].

Chemie" durch zwei Jahrzehnte eine führende Rolle einnahm. In der Auflage vom Jahre 1884 behandelt er auch die Ursachen, welche das Zustandekommen der Lösungen bedingen könnten. Er sagt: „Zweifelhaft bleibt dabei freilich, ob nicht alle diese Erscheinungen, Atomverkettung, Verbindung mit Krystallwasser, Lösung u. s. w. nur Wirkungen einer und derselben den Atomen innewohnenden Kraft sind, wie es Berthollet annahm und Kekulé[1]) in seinen Betrachtungen über molekulare Verbindungen näher ausgeführt hat." Solche Vereinigungen könnten nach L. Meyer hervorgerufen werden „durch die Summe der Anziehungen, welche die zu Molekeln vereinigten Atome noch über die Grenzen der Molekeln hinaus zu üben vermögen. Die Grundursache beider Arten von Verbindungen (d. h. der Atome unter einander und der Molekeln mit einander) ist aber eine und dieselbe, die Affinität der Atome, neben welcher die Annahme besonderer Molekularkräfte für Adhäsion, Kohäsion, Kapillarität u. s. w. überflüssig erscheint"[2]).

Abschließend führen wir noch die von H. E. Armstrong (1885) und unabhängig von ihm durch Spenc. U. Pickering (ebenfalls 1885) geäußerten und nachher so hartnäckig verteidigten Ansichten an. Armstrong lenkt die Aufmerksamkeit auf die „Affinität" der negativen Elemente — Chlor, Sauerstoff, Schwefel u. s. w. — zu negativen Elementen und meint, daß die Bildung der sogenannten Molekularverbindungen, Lösungen u. a., wenn nicht ganz, so in der Hauptsache durch diese Eigenheit der negativen Elemente bedingt ist. Die elektrolytische Leitfähigkeit z. B. wässeriger Lösungen erscheint ebenfalls als eine Folge dieser negativen Elemente. Reines Wasser und reiner Chlorwasserstoff sind Nichtleiter, ihre Mischung leitet dagegen sehr gut; es muß also zwischen beiden eine Wechselwirkung stattfinden. Setzen wir voraus, daß etwa das Sauerstoffatom der Wassermolekel hingezogen wird zu dem Chloratom der HCl-Molekel, wenn sie unter dem Einfluß des elektrischen Stromes an einander vorbeifließen: „it is conceivable that this influence, superadded to that of the electromotive force upon the electrolyte, may bring about the disruption of the molecule and conduction." Diese gegenseitige Anziehung der negativen Elemente und Radikale äußert sich in der Tendenz der Molekeln sich zu assoziieren, zu größeren Molekularkomplexen zusammenzutreten; sie ist bedingt durch die „Residual-

[1]) Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 7, 692 [1864].

[2]) Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, I. Aufl. [1864]; V. Aufl. [1884] S. 383, 385.

affinität", welche nach dem scheinbaren Sättigen der negativen Elementaratome in denselben verbleibt [1]). Nach Pickering tritt bei der Vereinigung der Atome (in den meisten Fällen) keine vollständige gegenseitige Sättigung ein, sondern „the molecules formed exhibit a certain amount of residual affinity capable of being saturated by further combination with other molecules". Infolge der in einem Salz vorhandenen (am metallischen oder nichtmetallischen Teil haftenden) Residualaffinität wird von demselben das Wasser angezogen; die Löslichkeit eines Salzes in Wasser ist eine chemische und nicht eine physikalische Wirkung [2]).

Damit haben wir die chemische Lösungstheorie in ihren Hauptvertretern und Entwicklungsstadien bis zum Jahre 1885 herab geschildert. Schon das nächste Jahr 1886, sowie das Jahr 1887 bringt uns die osmotische Lösungstheorie von J. H. van't Hoff, welche im Verein mit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Svante Arrhenius (1884 bezw. 1887) eine neue glänzende Epoche nicht nur in der Entwicklung der Lehre von den Lösungen, sondern auch in der Entwicklung und Bedeutung der physikalischen und theoretischen Chemie überhaupt anbahnt.

VIII. Kapitel.

Nachweis bestimmter „Hydrate" und Molekularverbindungen in den Lösungen; physikalisches Studium der Lösungen.

Ein eigenes und zugleich eigenartiges Kapitel der chemischen Lösungstheorie bildet der Kampf um die „Hydrate" in den wässerigen Lösungen. Diese „Hydrattheorie", als deren eminentesten Vertreter wir kurz vorher D. Mendelejeff genannt haben, hat jedoch ihre lange Geschichte. Wie man die „Hydrattheorie" auch beurteilen möge, man wird zugestehen, daß die hervorragendsten Forscher zu ihren Verteidigern gehörten, daß sie eine große Zahl überaus wertvoller Experimentaluntersuchungen ausgelöst und nicht wenige wissenschaftliche Diskussionen veranlaßt hat, sowie daß sie neben irrtüm-

---

[1]) Armstrong, Brit. Ass. Report, Aberdeen 1885; Proc. Roy. Soc. **40**, 268 [1886].

[2]) Pickering, Proc. Chem. Soc. **1885**, 122; Journ. Chem. Soc. **51**, 290, 593 [1887]; **57**, 64 [1890].

lichen Voraussagungen auch tatsächlich viele, nachher verifizierte Hydrate vorherbestimmt hat. Sie trägt an sich daher das Merkmal jeder Theorie: zu Forschungen und Fragen anzuregen und praktische Ergebnisse zu liefern. Es hat Zeiten gegeben, wo man von solchen „Hydraten" in der Lösung nur mit Ironie sprach; heute steht das Interesse für dieselben wiederum auf der Tagesordnung, und die Forschung beschäftigt sich eingehend mit ihnen. Die „Hydrattheorie" ist also keineswegs abgetan, und die Zukunft wird noch weitere Kapitel zu ihrer Geschichte hinzuzufügen haben. —

In dem Maße, wie mit dem Beginn des 19. Jahrhunderts die physikalisch-chemischen Untersuchungen der wässerigen Lösungen fortschritten, insbesondere die Bestimmungen der spezifischen Gewichte, der Kontraktion und Dilatation bei der Auflösung, der Siedetemperaturen und Dampfspannungen, sowie der Gefriertemperaturen von Lösungen vermehrt und vervollkommnet wurden, beobachtete man immer häufiger Abweichungen vom additiven Schema, traten immer häufiger gewisse ausgezeichnete Punkte in den Eigenschaften, gewisse Maxima und Minima entgegen, welche naturgemäß zum Nachsinnen über ihre Ursache anregten. Gleichzeitig festigt sich die Ansicht, daß der Lösungsvorgang ein chemischer Prozeß ist. Da nun bei den chemischen Reaktionen neue Verbindungen, nach bestimmten Proportionen zusammengesetzte Körper entstehen, so drängt sich wohl von selbst die Frage auf: Welche Art Verbindungen entstehen bei dem chemischen Prozeß des Lösens? War das Wesen des Lösungsvorgangs als ein chemisches erkannt oder galt es als solches, so mußte auch das Wesen des gelösten Stoffes, sein Zustand in der Lösung geklärt werden. Dazu kam noch, daß gewisse Stoffe aus der wässerigen Lösung mit Wasser verbunden krystallisierten (Krystallisationswasser); andere beim Lösen ihre Eigenschaften unter Wasseraufnahme änderten, mit Wasser engstens sich verbanden (z. B. Konstitutionswasser): beide Vorgänge führten aber zu Körpern, in denen das Wasser mit dem betreffenden Stoff in multiplen, molekularen Verhältnissen vereinigt war. Lag es da nicht nahe, die „Hydrate" bereits in der Lösung anzunehmen? Diese Vermutung suchte und fand ihre teilweise Bestätigung, als man begann, jene Lösungen, welche ausgezeichnete Punkte in ihren Dichten, in der inneren Reibung, in den Siede- und Gefrierpunkten u. s. w. aufwiesen, in molekulare Verhältnisse umzurechnen: es zeigte sich nur zu häufig, daß die Zusammensetzung solcher Lösungen annähernd oder genau Verbindungen nach bestimmten Proportionen entsprach, d. h. flüssige Hydrate re-

präsentierte. Dies das allgemeine Bild der Entstehung der Hydrattheorie. Wenden wir uns jetzt den Einzelheiten zu.

Die Bezeichnung und der Begriff „Hydrat" wurden 1800 von Proust[1]) (professeur de chimie à l'école d'artillerie de Ségovie) geschaffen: das aus gelösten Kupfersalzen durch Fällung mit Alkali resultierende blaue Produkt ist die direkte Ursache hierfür, und Proust definiert diesen Niederschlag als „une combinaison particulière de l'oxide et d'une quantité fixe d'eau concrète, d'où dépend sa couleur, et que j'ai cru devoir nommer hydrate de cuivre". Trotz der Einwände Berthollets[2]) verbreitet sich diese neue Erkenntnis schnell, dank der weiteren Begründung durch Chenevix[3]) und Proust[1]) selbst. Berzelius betrachtet die Niederschläge aus den Salzen des Mangans, Zinns u. a. Metallen durch Alkalien ebenfalls als Hydrate; bald findet man auch in der Natur zahlreiche Mineralien, die Hydrate darstellen (Eisensteine, Wiesenerz, Pechsteine, Zeolithe u. s. w.), und Vogel[4]) weist nach, wie die verschiedenen festen Hydrate (z. B. Kupfervitriol, Eisenvitriol, Kobaltsalze) nicht nur durch die Wärme, sondern auch durch konzentrierte Schwefelsäure ihr Hydratwasser verlieren und dabei Farbenänderungen ergeben.

An diese Hydrate oder nach bestimmten Proportionen gebildete Verbindungen zwischen dem betreffenden Körper und Wasser lehnen sich die Spekulationen über die Konstitution der Lösung an. Den Grund dazu lieferten die physikalischen Beobachtungen an den Lösungen.

So hatte bereits 1808 Mollerat[5]) beobachtet, daß die Essigsäure (d = 1,0630) bei Wasserzusatz ein Dichtemaximum (d = 1,080) gibt, entsprechend dem Hydrat $CH_3COOH.3H_2O$, um nachher wieder abzufallen und bei viel Wasser durch d = 1,0630 hindurch der Einheit sich zu nähern. Alsdann hatte Dalton[6]) konstatiert, daß die Salpetersäure ein Maximum der Siedetemperatur (120° C. = 248° F.) besitzt, das der Dichte d = 1,42 und der Zusammensetzung $2HNO_3 + 3H_2O$ entspricht; er fand die analoge Er-

---

[1]) Proust, Ann. chim. **32**, 26 [1800]; ferner: Gehlens Neues Journ. d. Chem. **6**, 393 u. 552 [1806]. Journ. de Phys. **59**, 321, 393 (1804), **65**, 80 (1807).

[2]) Berthollet, vergl. Gehlens Neues Journ. d. Chem. **6**, 259 [1806].

[3]) Chenevix, Phil. Mag. XII, 212 (1802); vergl. Gehlens Neues Journ. d. Chem. **2**, 131.

[4]) Vogel, Schweiggers Journ. **22**, 160 [1818].

[5]) Mollerat, Ann. chim. **68**, 88 [1808].

[6]) Dalton, New System of Chem. Philos. II, 355 (1810).

scheinung auch bei der wässerigen Salzsäure, die den maximalen Siedepunkt bei 111° C. entsprechend einer Dichte d = 1,094 und der Formel $HCl \cdot 8H_2O$ aufwies. In dem hochgeschätzten Lehrbuch der Chemie von Th. Thomson[1]) (1820) sind diese und andere Tatsachen schon derart interpretiert worden, daß jene ausgezeichneten Punkte die Bildung und Existenz von flüssigen Hydraten andeuten; „by hydrate is meant a chemical combination of a body with water," sagt Thomson. Der von ihm gegebenen Zusammenstellung von 30 Hydraten (Basen und Säuren) entlehne ich die nachstehenden Beispiele. Es existieren: von der Schwefelsäure (SO_3) ein Protohydrat (d. h. $1\,SO_3$ auf $1\,H_2O$), ein Deutohydrat ($1:2\,H_2O$), ein Tritohydrat (1 : 3) und ein Dekahydrat (1 : 10); von der Salpetersäure: ein Proto-, Deuto-, Trito-, Tetra- und Pentahydrat; von der Salzsäure: ein Oktahydrat, von der Essigsäure: ein Proto-, Deuto- und Tritohydrat. Und Graham[2]) betrachtet die Salpetersäure vom spezifischem Gewicht 1,42 als „eine bestimmte Verbindung" $H_2O \cdot N_2O_5$, $3\,H_2O$, welcher auch Salze entsprechen, und zwar mit „3 At. Krystallwasser".

Alsbald wies für die wässerige Jodwasserstoffsäure Gay-Lussac (1814) den konstanten Siedepunkt 128° C. und die Dichte 1,7 nach. Nachdem für die wässerige Bromwasserstoffsäure bereits Löwig (1829) ein der Salzsäure analoges Verhalten konstatiert hatte, unternahm Bineau[3]) eine eingehende Untersuchung beider Säuren. So erhielt er sowohl beim Verdampfen einer verdünnten, als auch beim Destillieren einer konzentrierten wässerigen Bromwasserstoffsäure das konstant bei 126° C. (750 mm Druck) siedende Produkt mit dem spez. Gew. $d_{20} = 1{,}486$, entsprechend der Zusammensetzung $HBr.5\,H_2O$. Die wässerige Jodwasserstoffsäure gab unter denselben Umständen das konstant bei 128° C. übergehende Produkt von der Dichte $d_{15} = 1{,}7$, welches der Zusammensetzung $2\,HJ + 11\,H_2O$ nahekommt. Die Ermittelung der Dampfdichten dieser Säurehydrate ergab Werte, welche für einen Zusammentritt der Komponenten ohne Kontraktion sprechen.

Der konstante Siedepunkt galt als Kennzeichen chemischer Einheitlichkeit bezw. Reinheit eines Stoffes. Da nun diese wässerigen Säuren: Salz-, Salpeter-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure ihrerseits ebenfalls je eine konstante Siedetemperatur besaßen, und

[1]) Th. Thomson, A System of Chemistry Vol. II, 407 [1820].

[2]) T. Graham, Ann. d. Pharm. **29**, 12 [1839].

[3]) Bineau, Ann. chim. phys. (3) **7**, 257 [1843]; s. a. Ann. chim. **68**, 416 [1838].

zwar bei Prozentgehalten, welche nahezu durch einfache Proportionen zwischen Säure- und Wassermolekeln sich ausdrücken ließen, so wurden in der Folgezeit jene 4 Lösungen als flüssige Hydrate betrachtet.

Weiteres experimentelles Material folgte alsbald. Es war Ure[1]), welcher 1821 bei seinen Messungen über die Dichten der verschiedenen Schwefelsäurelösungen die Tatsache beobachtete, daß die größte Kontraktion bei einer Dichte = 1,6321 auftritt und dies Maximum der Verdichtung einem Prozentgehalt von 73 Tl. Schwefelsäure oder einem flüssigen Hydrat $H_2SO_4 + 2H_2O$ entspricht. Dasselbe Ergebnis erhielt auch H. Kopp[2]) aus den Untersuchungen von Delezenne (1824) und Ure (l. c.), sowie Langberg (1849) aus den Messungen von Ure (l. c.) und Parkes. Dagegen zog Bineau[3]) aus seinen eigenen Messungen den Schluß, daß die maximale Kontraktion nicht einer einfachen molekularen Proportion entspricht.

Als ein neues Hydrat führte 1828 Rudberg[4]) das Hydrat des Alkohols ein. Dieser Forscher verwertete die beim Mischen von Alkohol und Wasser auftretende Volumkontraktion, um an der Hand der Dichtetabellen von Gay-Lussac und Tralles zu berechnen, daß die größte Zusammenziehung beim 54volumproz. Weingeist, bezw. einer Dichte = 0,9248 (bei 15° C.) liegt. Dieses Maximum der Kontraktion entspricht dem Molekularverhältnis $1\,C_2H_5OH + 3\,H_2O$. Eine Bestätigung dieses Ergebnisses lieferte nachher H. Kopp[2]), der es wahrscheinlich machte, daß dieses Maximum der Kontraktion und das Gewichtsverhältnis von der Temperatur unabhängig sind. Den exakten Beweis dafür erbrachte erst Mendelejeff[5]) (1865).

Eine weitere Gruppe von flüssigen Molekularverbindungen erschloß 1830 Rudberg[6]) in den Legierungen an der Hand der Erkaltungsgeschwindigkeit. Geht man z. B. von der bei höherer Temperatur geschmolzenen Zinn-Bleilegierung aus, so beobachtet man beim langsamen Abkühlen, daß die Temperatur bei einem von der Zusammensetzung abhängigen Punkt zunächst stationär bleibt, dann

---

[1]) Ure, Schweiggers Jahrb. **35**, 445 [1822].

[2]) Kopp, Physik.-chem. Beiträge I, 92 [1842].

[3]) Bineau, Ann. chim. phys. (3) **24**, 337 [1848].

[4]) Rudberg, Pogg. Ann. **13**, 496 [1828].

[5]) Mendelejeff, Russ. Doktor-Dissertation, 1865; s. a. Pogg. Ann. **138**, 103, 230 [1869].

[6]) Rudberg, Pogg. Ann. **18**, 240 [1830].

sinkt sie weiter und bleibt wiederum bei einer zweiten Temperatur stationär. Andere Legierungen weisen nur einen stationären Punkt auf. Rudberg sieht nun diese stationären Punkte als Kennzeichen bestimmter Metallverbindungen, von ihm chemische Legierungen genannt, an; die geschmolzenen Metalle sind dann Gemische der letzteren mit überschüssigem Metall.

In den 40er Jahren des vorigen Jahrhunderts liegt demnach bereits eine beachtenswerte Literatur über die flüssigen Hydrate, bezw. Molekularverbindungen (Legierungen) vor. Lehrbücher der Chemie, wie z. B. dasjenige von E. Mitscherlich (1831), berücksichtigen diese Körper; Physikochemiker, wie z. B. Frankenheim (s. o.), nehmen sie als wahre chemische Verbindungen hin (1835); in dem großen Handwörterbuch der Chemie von Liebig und Poggendorff (vergl. z. B. Alkohol, I. Bd., 1837) werden diese atomistischen Proportionen beachtet.

Die Annahme von der Existenz der Hydrate in wässeriger Lösung erhielt bald neue physikalische Stützen. Es waren die Studien über innere Reibung wässeriger Lösungen.

Poiseuille[1]) konstatierte als erster, daß für eine Lösung von Alkohol in Wasser das Minimum der Ausflußgeschwindigkeit bei einer Dichte = 0,9311 liegt, also bei demselben Gemisch, „für welches Rudberg schon das Maximum der Kontraktion erkannt hatte". Diese Beobachtung dient als Ausgangspunkt für die umfassende Untersuchung Grahams[2]); indem er das Resultat Poiseuilles hervorhebt, sagt er: „Die bestimmte Verbindung von 1 Aeq. Alkohol mit 3 Aeq. Wasser $C_2H_5OH + 3\,H_2O$ zeigt bei der Transpiration größere Verzögerung als verdünnter Alkohol mit größerem oder kleinerem Wassergehalt. Die Geschwindigkeit der Transpiration erscheint hier als von der chemischen Zusammensetzung bedingt, und somit als etwas, aus was man auf die letztere schließen kann." So diagnostiziert er durch die Messung bei 20° folgende Hydrate:

Salpetersäure, welche das Maximum der Transpirationszeit bei d = 1,3978 zeigt; Konstitution $2\,HNO_3 + 3\,H_2O$;

Schwefelsäure, Maximum bei $d_{15} = 1{,}7800$, entsprechend $H_2SO_4 + H_2O$;

Essigsäure, Maximum bei $d_{15} = 1{,}0752$, entsprechend $CH_3COOH + H_2O$;

---

[1]) Poiseuille, Ann. chim. phys. (3) **7**, 63 [1843].

[2]) Graham, Ann. d. Chem. **123**, 90 [1862].

Buttersäure, Maximum bei $d_{15} = 0{,}998$, entsprechend etwa $C_3H_7COOH + H_2O$;

Alkohol, Maximum bei $d_{15} = 0{,}9271$, entsprechend $C_2H_5OH + 3H_2O$;

Methylalkohol, schwankende Werte, jedoch Maximum bei $CH_3OH + 3H_2O$;

Azeton, Maximum bei $d_{15} = 0{,}9526$, entsprechend $CH_3COCH_3 + 6H_2O$.

„Für wasserhaltige Substanzen gibt die Transpiration ein zugleich auffallendes und genaues Hilfsmittel, Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen erkennen zu lassen" — dies ist Grahams allgemeiner Schluß.

Alsdann wollen wir uns der Bestimmung von Brechungsexponenten durch Deville[1]) zuwenden. Dieser Forscher fand, daß in wässerigen Lösungen Maxima des Brechungsvermögens auftreten bei:

Aethylalkohol ($n_{16} = 1{,}3662$), entsprechend $1\,C_2H_5OH + 1\,H_2O$,

Methylalkohol ($n_{90} = 1{,}3465$), entsprechend $CH_3OH + 3\,H_2O$ (auch dem Dichtemaximum entsprechend),

Essigsäure ($n_{16^0} = 1{,}3781$), entsprechend $CH_3COOH + 3\,H_2O$ (dass. Hydrat beim Dichtemaximum).

Weitere Daten für die Hydrate des Aethyl- und Methylalkohols lieferte Dupré[2]); er ermittelte für die Gemische mit Wasser die auftretende Wärme, Expansion, spezifische Wärme, Siedepunkte, Kapillarität, Kompressibilität. Was speziell die Wärmetönungen betrifft, so müssen wir denselben eine besondere Beachtung schenken.

Schon seit langer Zeit galten Wärmeerscheinungen als ein Kennzeichen chemischer Wechselwirkung beim „Auflösen", da man im Gegensatze hierzu bei mechanischen Gemengen keinerlei Erwärmung oder Abkühlung beobachtete: so bei Boerhave; so bei Lavoisier, bei Berzelius u. a. Lavoisier betrachtet die Elemente als mit Wärmestoff (calorique) gebunden, und dieser wird beim Zusammentritt der Elemente zu einer neuen Verbindung ausgeschieden:

(oxygène + calorique) + (hydrogène + calorique) = Wasser + Wärme.

Noch 1852 führt L. Gmelin (in seinem ausgezeichneten Handbuch der anorganischen Chemie) die Wärme unter der „Chemie der

[1]) Deville, Ann. chim. phys. (3) **5**, 137 ff. [1842].

[2]) Dupré, Proc. Royal Soc. **17**, 333 [1869]; **20**, 333 [1872].

unwägbaren Stoffe" auf. Ueber „die chemischen Verhältnisse" der Wärme sagt er: „Sämtliche wägbare, sowohl tropfbare als elastische Flüssigkeiten sind anzusehen als chemische Verbindungen wägbarer Stoffe mit einer gewissen größern Wärmemenge." Und 1840 sprach derselbe Gelehrte ganz allgemein als anerkanntes Prinzip aus: „Alle chemische Verbindungen wägbarer Stoffe sind mit einer Aenderung der Temperatur verbunden"[1]).

Ein eigentliches thermochemisches Studium der Lösungen beginnt erst mit der Begründung der Thermochemie durch G. H. Heß (1840); sein Prinzip „von der Konstanz der Wärmesummen", sowie der Satz „von der Thermoneutralität" gaben der Thermochemie ein festes Fundament. In seiner allerersten Untersuchung „Notiz über das Freiwerden der Wärme in multiplen Proportionen"[2]) bemüht er sich, an der Hand der Schwefelsäure zu zeigen, daß beim Zusatz von Wasser die Wärmeentwicklung für die Bildung der Hydrate SO_3 . aq bis SO_3 . 6aq in einfachen Verhältnissen sich vollzieht. „In jedem Fall beweisen uns die Quantitäten der freigewordenen Wärme, daß es mehr als drei bestimmte Verbindungen von Schwefelsäure mit Wasser gibt." Hier wird zuerst die Wärmetönung zur Diagnose von bestimmten Hydraten in der Lösung benutzt. An diese Untersuchung von Heß schließt sich eng an eine ausführliche Versuchsreihe von Th. Graham[3]), der ebenfalls die Hydratationswärmen der Schwefelsäure, sowie die Wärmemengen mißt, welche beim Hydratisieren von wasserfreien oder beim Lösen von kristallwasserhaltigen Sulfaten entbunden oder gebunden werden; schließlich ermittelt er noch die Neutralisationswärmen für zahlreiche Salze. Bald danach setzen ein: erstens die durch ihre Fülle imponierenden Messungen von Favre und Silbermann (1852—1853), zweitens die klassischen thermochemischen Untersuchungen von Jul. Thomsen (seit 1853). Thomsen stellt den Satz auf: Jede einfache oder zusammengesetzte chemische Wirkung von rein chemischer Natur ist von einer Wärme**entwicklung** begleitet.

Um dieselbe Zeit führt auch Person seine Untersuchungen über die latente Schmelzwärme reiner Stoffe, sowie über die spezifische Wärme von Lösungen und Lösungswärme von Salzen in Wasser aus. Er findet[4]), daß die spezifische Wärme von Lösungen

[1]) Gehlers Physik. Wörterbuch Bd. IX, S. 1877.
[2]) H. Heß, Lieb. Ann. **31**, 79 [1839].
[3]) Graham, Ann. chim. phys. (3) **8**, 151 [1843]; **13**, 188 [1845].
[4]) Person, Ann. chim. phys. (3) **33**, 437 [1851].

immer kleiner ist als diejenige der Komponenten, wobei das Salz beim Lösen als im flüssigen Zustand gedacht werden muß; diese Abnahme der spezifischen Wärme steht ferner in keinem Zusammenhang mit der Affinität der Salze zu Wasser und mit der Volumabnahme beim Auflösen.

Die Lösungswärme der Salze in Wasser setzt sich nach Person[1]) zusammen: 1. aus der latenten Schmelzwärme, da der Stoff beim Lösen aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, 2. aus der Verdünnungswärme (chaleur latente de dilution). „On aurait donc bien tort de dire que le froid observé quand on dissout un sel, est dû simplement au passage de l'état solide à l'état liquide; ce passage n'absorbe qu'une partie de la chaleur qui disparait. Une autre partie, quelquefois plus considérable que la première, est employée à un autre usage; elle paraît indispensable pour que le sel, déjà dissous, s'étende dans une plus grande quantité d'eau. Il y a là une subdivision des molécules, ou une constitution nouvelle que la chaleur est employée à produire." Die latente Verdünnungswärme wird also dazu verbraucht, „à produire dans les molécules salines, déjà liquides, une modification qui nous est inconnue, mais sans laquelle ces molécules ne pourraient se disséminer dans le dissolvant."

Drittens tritt unter Umständen noch diejenige Wärme auf (als Wärmeentwicklung), welche für chemische Wechselwirkungen beim Lösen des Salzes in Wasser erforderlich ist.

Wenn q — die rohe Lösungswärme, f — die latente Schmelzwärme, d — die latente Dilutionswärme und h — die durch chemische Wechselwirkung entstandene Wärme bezeichnet, dann ist $q = f + d - h$. Es kann nun $d > h$, d. h. $q - f = d - h$ wird groß ausfallen; es kann $q - f$ negativ werden, wenn h größer ist als die Dilutionswärme, und schließlich kann $q - f = d - h = 0$ sein, wenn die chemische und die Dilutionswärme sich nahezu kompensieren. Im allgemeinen nimmt $(d - h)$ mit der Verdünnung zu, d. h. der Wasserzusatz erzeugt durch die Dilution mehr Kälte, als die chemische Wirkung Wärme liefert. — Person spricht von einer „constitution nouvelle", von einer „subdivision des molécules", einer „modification qui nous est inconnue", welcher Vorgang beim Verdünnen eintritt und Wärme verbraucht. Erinnert sei hier an die erst durch Arrhenius (1887) gegebene Lösung dieses Problems: jene neue Konstitution der Molekeln ist die Bildung der Ionen durch elektrische Dissoziation; man kann

[1]) Person, Ann. chim. phys. (3) **13**, 448 [1851]. S. o. Favre u. Valson.

annehmen, „daß durch die Verdünnung die von Anfang an inaktiven Molekeln in aktive übergehen, indem die Ionen von einander gewissermaßen getrennt werden, was natürlich mit einem großen Aufwand von Energie vereint ist . . .“ [1])

In Fortführung seiner thermochemischen Studien hat Favre auch die Wärmen beim Mischen von Schwefelsäure bezw. Essigsäure mit Wasser gemessen. Was aus den Zahlen herausgelesen werden kann, „c'est que l'eau soumise à l'attraction des groupes sulfurique et acétique . . . ne semble nullement obéir à la loi des quantités définies“ [2]). Favre findet also für die Schwefelsäure das Entgegengesetzte wie Hess und Graham. Oder ganz allgemein gesprochen: „Deux corps mélangés dans les conditions que nous venons de faire connaître ne semblent pas agir par des masses chimiquement équivalentes“ [2]). Erwähnen wollen wir, daß Favre auch den Alkohol als Lösungsmittel benutzt und die Wärmetönung beim Lösen von Essigsäure, Glyzerin und Salzen in demselben ermittelt. Alsdann hat er auch die Lösungswärmen der einatomigen Fettalkohole in einander, sowie des Glykols und Glyzerins in Aethylalkohol untersucht [3]).

Unabhängig hiervon unternahmen Bussy und Buignet [4]) die Untersuchung der Wärmetönungen beim Mischen von sogen. indifferenten Solventien: (Alkohol), Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Terpentin. So gibt z. B. $1\,C_2H_5OH + 2\,CS_2$ eine Temperaturerniedrigung $\Delta = -5{,}9^0$, $1\,CHCl_3 + 3\,CS_2$ gibt $\Delta = -5{,}1^0$, dagegen $1\,CHCl_3 + 4\,C_2H_5OH$ eine Erhöhung $\Delta = +4{,}65^0$, sowie $1\,CHCl_3$ auf 1,6 Aether $\Delta = +14{,}40^0$! Gleichzeitig tritt eine Volumänderung, bald Kontraktion, bald Dilatation ein, die teils dem Maximum der Wärmetönung entspricht, teils bei anderen Wärmetönungen liegt; ebenso erfolgt eine Verminderung der Dampftension. Die Wärmekapazität der Mischung ist meist erheblich größer, als dem berechneten arithmetischen Mittel nach erwartet wurde. Im allgemeinen beobachtet man beim Mischen von zwei ineinander unbegrenzt löslichen Flüssigkeiten eine ständige, bald positive, bald negative Wärmetönung. Dieser Wärmeeffekt ist die Resultante zweier gleichzeitigen und einander entgegengesetzten Ursachen: „l'une, l'affinité chimique, qui s'exerce entre les molécules hétérogènes et

[1]) Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. **1**, 639 [1887].

[2]) Favre, Compt. rend. **50**, 1150 [1860].

[3]) Favre, Compt. rend. **51**, 316 [1860]; **59**, 783 [1864].

[4]) Bussy u. Buignet, Compt. rend. **59**, 673 [1864]; **64**, 330, 411 [1867]; Ann. chim. phys. (4) **4**, 5 [1865]. Vergl. auch Jamin, Compt. rend. **70**, 1237, 1309.

qui produit de la chaleur; l'autre, la diffusion, qui consiste dans le mouvement que les molécules homogènes sont forcées d'áccomplir pour se répartir dans toute la masse, et qui détermine une production de froid." Ist nun die Affinität zwischen den heterogenen Flüssigkeiten schwach, so prädominieren die Wirkungen der Diffusion und es tritt eine Temperaturerniedrigung auf. Erwähnen wollen wir, daß dieses Problem nachher durch W. Alexejeff (1883), insbesondere aber überaus gründlich durch W. Timofejew (1904) einer experimentellen Untersuchung unterzogen worden ist, ohne daß irgendwelche allgemeinen Gesetzmäßigkeiten sich hätten ableiten lassen [1]).

Diese thermochemischen Versuche an den sogen. indifferenten Solventien sind jedoch in anderer Beziehung wichtig. Wenn wir das Prinzip Thomsens gelten lassen, dann liegen in all jenen Fällen, wo Wärmeentwicklung auftritt (wie z. B. beim Mischen von Aether mit Chloroform), Wirkungen von rein chemischer Natur vor, d. h. jene indifferenten Medien sind chemisch aktiv und gehen mit einander Reaktionen ein. Die Versuche beweisen also den Schluß von Berthelot und Péan de St.-Gilles (1862), daß es keine indifferenten Solventien gibt. Ihrerseits führen Holmes und Sageman [2]) solche Wärmetönungen und Volumänderungen auf physikalische Ursachen zurück.

Um dieselbe Zeit (1860) gelangte H. Schiff auf Grund seiner Bestimmungen über das Lösungsvermögen des wässerigen Weingeistes zu dem Schluß, „daß die Krystallwasser enthaltenden Salze mit dem vollen Wassergehalt nach festem Verhältnis verbunden in 40%igem Weingeist gelöst seien" [3]); — es muß erwähnt werden, daß mehr als 30 Jahre später (1892) Lobry de Bruyn durch Lösungsversuche in Methyl- und Aethylalkohol ebenfalls zu dem Ergebnis kam, daß „Hydrate als solche in Lösungen existieren können" [4]).

Die bisherigen Forschungsmethoden erfuhren eine Erweiterung durch die kryoskopischen Verfahren. Es war Rüdorff [5]), welcher 1861 das einst schon von Blagden (1788) eingehend studierte Problem des Gefrierens von wässerigen Salzlösungen wieder in Angriff nahm. Im Verlauf dieser Untersuchungen sah sich Rüdorff genötigt, zur Erklärung des abweichenden Verhaltens gewisser Salze, d. h. um

[1]) W. Timofejew, vergl. Chem. Zentralbl. **1905**, II, 429—438.
[2]) Holmes u. Sageman, Journ. Chem. Soc. **95**, 1919 [1909].
[3]) H. Schiff, Lieb. Ann. **118**, 366 [1860].
[4]) C. A. Lobry de Bruyn, Zeitschr. physik. Chem. **10**, 789 [1892].
[5]) Rüdorff, Pogg. Ann. **114**, 63 [1861]; **116**, 55 [1862]; **145**, 599 [1871].

die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung t und Salzgehalt m wiederherzustellen, diese Salze in der Lösung als mit Wasser verbunden anzunehmen. So berechnete er für eine große Anzahl von Salzen solche Hydrate in der wässerigen Lösung; ebenso ergaben sich auch bestimmte Hydrate für die oben diskutierten anorganischen Säuren sowie für die Alkalien. 10 Jahre später unternahm auch De Coppet[1]) analoge Studien, und auch er deutet die Anomalien durch die Annahme von Hydraten in der Lösung. De Coppet gebraucht als erster die Begriffe „molekulare und atomistische Gefrierpunktsdepression"; er weist nach, daß mit zunehmender Salzkonzentration diese Molekulardepression abnimmt, was erklärt werden kann 1. durch die Dissoziation der zwischen gelöstem Stoffe und Solvens gebildeten Hydrate, und 2. durch eine Dissoziation des gelösten Stoffes: „La dissolution contient un mélange de combinaisons provenant de l'union d'une partie du dissolvant avec les produits de la décomposition du sel." Ueber die Natur der Dissoziation der Salze macht De Coppet keine weiteren Angaben.

In seinem „Lehrbuch der theoretischen Chemie" (1863) bespricht H. Kopp[2]) auch die Maxima der Kontraktion beim Mischen von Schwefelsäure, Alkohol, Essigsäure; er hebt hervor, daß solche Dichtemaxima oft mit einfachen Aequivalentverhältnissen zwischen gelöstem Stoff und Wasser zusammenfallen. Ferner zitiert er die (von Faraday ermittelten) Daten für die innere Reibung solcher Gemische oder flüssigen Hydrate. Dann nimmt er auch Bezug auf die Messungen (von Rüdorff) über die Gefrierpunkte wässeriger Salzlösungen; da es ihm unwahrscheinlich erscheint, daß Salze, die sonst als Verbindungen mit Wasser existieren, wie z. B. Glaubersalz, in der Lösung auf Grund der Konstanz von $\frac{t}{m}$ wasserfrei, anderseits wieder Ammoniak als $2\,NH_3 + 3\,H_2O$ gelöst sein soll, so schließt er: diese Beziehungen zwischen Gefrierpunkt und Salzgehalt „dürfen nicht betrachtet werden als sichere Anhaltspunkte zur Schlußfolgerung, mit wieviel Aequivalenten Wasser zu einer Verbindung nach festem Verhältnis vereinigt der gelöste Körper als näherer Bestandteil in der Lösung enthalten sei". —

Damit betreten wir bereits den Kriegspfad. Kopp selbst ist Verteidiger der chemischen Auffassung der Lösungen; er selbst läßt

[1]) Coppet, Ann. chim. phys. (4) **23**, 366 [1871]; **25**, 502; **26**, 98 [1872]; Journ. Phys. Chemistry **8**, 531 [1904].

[2]) H. Kopp, Theoretische Chemie, S. 197—201, 211 [1863].

die Lösungen aus „losen Molekularverbindungen“ bestehen: dagegen erscheinen ihm die Beweise für die Existenz ganz bestimmter Hydrate in solchen wässerigen Lösungen nicht durchweg bindend zu sein. Unter den Beweisen gegen die Schlußfolgerung über ganz bestimmte gelöste Hydrate ist das Ergebnis der Untersuchungen Roscoes einer der maßgebendsten gewesen.

In unserer Darstellung hatten wir gezeigt, daß man auf Grund der konstanten Siedepunkte gewisser Konzentrationen der wässerigen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, sowie der Salpetersäure diese Lösungen als bestimmte chemische Verbindungen, als flüssige Hydrate betrachtete.

Roscoe[1]) unternahm als erster den Nachweis, daß sie „keine wirklichen Hydrate, sondern nur Gemische von Säuren und Wasser sind, deren Bestandteile bei der Siedetemperatur in dem nämlichen Verhältnis in Dampf übergehen, in welchem sie in der Flüssigkeit enthalten sind.“ Roscoe ging von der Ueberlegung aus, daß, falls nur äußere, physikalische Ursachen die Konstanz der Siedepunkte und die bestimmte Zusammensetzung jener Säuren bewirken, eine allmähliche Aenderung dieser Ursachen auch eine allmähliche Verschiebung in dem Verhältnis zwischen Säuren und Wasser zur Folge haben muß. Hierzu wählte er andere Druckverhältnisse, um einen andern Siedepunkt zu erzielen. So erhielt er z. B. bei der Verdampfung der wässerigen Salpetersäure: bei einem Druck von 70 mm einen HNO_3-Gehalt im Rückstand = 66,7%, bei 150 mm = 67,6%; eine andere Säure gab bei 760 mm einen Gehalt von 68,0%, bei 1220 mm dagegen 68,6%. Mit zunehmendem Druck steigt also der Gehalt der Säure an HNO_3. Wässerige Salzsäure ergab bei 100 mm einen Gehalt von 22,9% HCl, bei 760 mm 20,24%, bei 2500 mm dagegen 18,0%. Analog ergaben sich die Beziehungen bei den anderen Halogen-Säuren. Gleichzeitig wies aber Roscoe noch nach, daß auch die reinen monohydratischen Säuren H_2SO_4 und HNO_3, die doch unzweifelhaft chemische Individuen sind, beim Destillieren teilweise zerfallen und zu konstant siedenden wasserhaltigen Produkten führen.

Es fehlte denn auch nicht an Widerspruch gegen die Schlußfolgerungen von Roscoe. So wies zuerst J. Wislicenus[2]) darauf hin, daß wegen der intensiven Wärmeentwickelung beim Lösen der wasserfreien Säuren die konstant siedenden wässerigen Lösungen „als

[1]) Roscoe, Lieb. Ann. **116**, 203 [1860]; s. a. **112**, 343 [1859].
[2]) J. Wislicenus, Berl. Ber. **3**, 972 [1870].

die Produkte sehr intensiver Affinitätswirkungen" aufzufassen sind, daß man z. B. jene bei etwa 120° C. siedende Salpetersäure als das Hydrat $HNO_3 + 2H_2O$ ansehen könne, welches als Nitrogenpentahydrat $N(OH)_5$ benannt wird und schon bei mittleren Temperaturen unter teilweisem Wasserverlust dissoziiert. Es war Berthelot[1]), welcher aus den thermischen Erscheinungen beim Verdünnen der Salzsäurelösungen mit Wasser auf die Existenz des Hydrats $HCl.H_2O$ und $HCl.8H_2O$ — entsprechend dem konstanten Siedepunkt 110° — schloß; in gleicher Weise ergab sich das flüssige Hydrat $HBr.4H_2O$, sowie $HJ.4H_2O$. Daß Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff tatsächlich zur Hydratbildung befähig sind, ergab sich aus der Existenz des festen Körpers $HCl.2H_2O$ (Pierre und Puchot, 1876), sowie der festen Hydrate $HBr.2H_2O$ (Berthelot, 1878) und $HBr.H_2O$ (Roozeboom[2]), 1886). Dagegen leitete J. Thomsen[3]) ein flüssiges Hydrat $HCl.H_2O$ ab, verneinte aber das Oktahydrat $HCl.8H_2O$. Seinerseits findet Sp. U. Pickering[4]) aus dem Verlaufe der Dichtekurven, sowie durch Gefrierpunktsbestimmungen für den Chlorwasserstoff ein Trihydrat $HCl.3H_2O$, für den Bromwasserstoff die Hydrate $HBr.3H_2O$ und $HBr.4H_2O$, für den Jodwasserstoff $HJ.2H_2O$, bezw. $HJ.3H_2O$ und $HJ.4H_2O$, welche er sämtlich auch in krystallinischer Form erhalten konnte; ferner findet er Grund zur Annahme von Hydraten des HCl mit 6, bezw. 8 und $10H_2O$. Für die Salpetersäure fand er auf Grund der Dichtekurven und isolierte die Hydrate $HNO_3.H_2O$ und $HNO_3.3H_2O$. Erwähnen müssen wir, daß neuerdings Küster und Kremann[5]) (1904) die Existenz dieser beiden Hydrate der Salpetersäure unzweifelhaft sicherstellten und zugleich nachwiesen, daß dieselben noch bei + 30° C. (also 50—70° über ihrem Schmelzpunkt) in flüssiger Form weiterexistieren[6]).

Bisher haben wir nur von den Hydraten der Säuren gesprochen. Daß auch die alkalischen Stoffe (Ammoniak, Amine, Alkalien) in

---

[1]) Berthelot, Compt. rend. **76**, 741 [1873]; **86**, 282 [1878]; Ann. chim. phys. (5) **14**, 369 [1878].

[2]) Roozeboom, Réc. trav. chim. **5**, 363 [1886].

[3]) J. Thomsen, Berl. Ber. **5**, 717 [1873]; Thermochem. Untersuchungen II, 430 [1882].

[4]) Pickering, Berl. Ber. **26**, 277, 2307 [1893]; Phil. Mag. (5) **36**, 111 [1893]; Journ. Chem. Soc. **1893**, 436.

[5]) Küster u. Kremann, Zeitschr. anorgan. Chem. **41**, 1 [1904].

[6]) Weitere Hydrate von HNO_3 nehmen an: Veley, Berl. Ber. **28**, 928 [1895]; Proc. Roy. Soc. **62**, **68**, **69** [1902]. — Crompton, Journ. Chem. Soc. **53**, 116 [1888]. — Erdmann, Zeitschr. anorgan. Chem. **34**, 431 [1903].

wässeriger Lösung als hydratisierte Stoffe anzunehmen sind, wurde ebenfalls auf verschiedenen Wegen nachzuweisen versucht. Speziell bot Ammoniak ein interessantes Objekt dar. Bemerkenswert ist der Umstand, daß es die elektrische Leitfähigkeit war, welche für die Existenz eines Hydrats des Ammoniaks eintrat. Kohlrausch hatte (1879) nachgewiesen, daß Ammoniak in wässeriger Lösung hinsichtlich des Leitvermögens sich ganz anders verhält, als die andern starken Basen. Wie können wir dies erklären? Es war Arrhenius (1884), welcher hierfür folgende Deutung gab[1]): „Glücklicherweise bietet sich mit Leichtigkeit eine andere Erklärung dar: Nach Berthelot (1879) scheidet sich das Hydrat $NH_3 + H_2O$ in krystallinischer[2]) Form ab, wenn man eine gesättigte ammoniakalische Lösung dem Einfluß einer Kältemischung aussetzt. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß in einer ammoniakalischen Lösung zum Teil NH_4OH enthalten ist. Aber solche (dem NH_4OH analoge) Verbindungen — sagt Berthelot — sind wenig stabil und bestehen nur in Gegenwart ihrer Zersetzungsprodukte; d. h. das gelöste Gas, hier NH_3, das Lösungsmittel und deren Verbindung bilden ein im Gleichgewicht befindliches System." Durch Zusatz von Wasser als einem der Bestandteile wird nun die Menge des NH_4OH wachsen, also mit der Verdünnung der ammoniakalischen Lösung zunehmen. Es folgt dann der Satz: „Das Leitvermögen einer ammoniakalischen Lösung beruht auf der Anwesenheit einer geringen Menge NH_4OH und nimmt mit der Verdünnung zu." Analog verhalten sich nach Arrhenius auch die Halogenwasserstoffsäuren, welche im flüssigen reinen Zustande Nichtleiter sind, in Wasser jedoch Leiter werden, indem sie sich hydratisieren: das Hydrat ist „aktiv", d. h. bildet einen elektrolytischen Bestandteil der Lösung.

Die kryoskopische Methode hat auch für die Ermittelung der Hydrate der alkalischen Körper die meisten Daten beigesteuert. Nachdem bereits Rüdorff (1861—1871) und nachher De Coppet (1871) für NH_3, KOH und NaOH solche Hydrate in Lösung angenommen, hat alsdann Pickering durch Ermittelung der Gefrierpunktskurven Hydrate für Natron, Kali und Lithion[3]) verschiedener Zusammensetzung nachzuweisen versucht, ebenso verschiedene Hydrate des Ammoniaks und der Mono-, Di- und Trialkylamine[3]). Hierzu

[1]) Arrhenius, vergl. Ostwalds Klassiker Nr. **160**, S. 59—61.

[2]) Weitere feste Ammoniumhydrate: Rupert, Journ. Amer. Chem Soc. **31**, 866 (1909).

[3]) Pickering, Journ. Chem. Soc. **63**, 890 [1893], s. a. 141.

müssen wir bemerken, daß Hantzsch und Sebaldt, bezw. Vagt[1]) auf Grund der Verteilungsversuche zu dem Resultat kommen, daß in der wässerigen Lösung von Ammoniak und Aminen folgende Formen in nachweisbarer Menge vorhanden sind:

I. R_3N II. $R_3N.nH_2O$ III. $R_3N<^{H}_{OH}$ IV. $R_3NH^{\cdot}+OH'$

Aminhydrat undissoziiert (Ammoniumhydrat). dissoziiert

In gleicher Weise vermochten Hantzsch und Vagt — aus der Abnahme der Teilungskoeffizienten mit steigender Temperatur — auf die Existenz von Bromhydraten $Br_2.(H_2O)x$, sowie „Jodhydraten", „Jodglycerinaten", „Jodätheraten" u. a. zu schließen.

Hierbei tritt auch die Farbe der Lösung (braune Lösungen des Jods in den Solventien vom Wassertypus, violette in Chloroform, Benzol u. a.) als sichtbares Merkmal auf. „Es ist also eine spezifische Wirkung des Wassers auf derartige in Wasser gelöste Stoffe anzunehmen, die ... am einfachsten und anschaulichsten durch die Annahme einer Hydratbildung von noch unbestimmten oder wenigstens vorläufig unbestimmbaren Verhältnissen zu erklären ist, wie denn manche derartige Stoffe im festen Zustande Hydrate nach bestimmten Verhältnissen bilden. Dieser Hydratisierungszustand scheint denselben Gesetzen zu folgen, wie die Dissoziation der Elektrolyte: er nimmt mit steigender Menge des Wassers zu und mit steigender Temperatur ab, ähnlich wie die festen Hydrate mit steigender Temperatur zerfallen"[1]). Diese Annahmen fanden eine weitere Stütze durch die umfangreichen Untersuchungen von P. Waentig[2]) an Jodlösungen in zahlreichen organischen Solventien; unter solchen Additionsverbindungen konnte diejenige des Pyridins mit Jod isoliert werden.

Wir hatten bereits oben dargelegt, daß man nach van't Hoff berechtigt ist, in der Lösung die Bildung von Hydraten in gewissen Fällen zuzugeben. Als allgemeine Kennzeichen solcher Wechselwirkung zwischen Solvens und gelöstem Stoff dienen ihm Wärmebildung, das Eintreten einer Kontraktion, parallel damit ein Maximum des Brechungsindexes u. a. „Ohne sich geradezu dem Reaktionsprodukte selbst zuwenden zu können", erscheint ihm die Betrachtung dieser Einwirkung wertvoll überall dort, wo man eine bestimmte chemische Verbindung als

[1]) Hantzsch u. Sebaldt, Zeitschr. phys. Chem. **30**, 258 [1899]. — Hantzsch u. Vagt, Ibid. **38**, 705 [1901].

[2]) Waentig, Zeitschr. phys. Chem. **68**, 513 [1909]; s. a. Landau, Ibid. **73**, 200 [1910].

Produkt noch nicht aufgefunden hat. Er entwickelt eine Reaktionsgleichung und findet, daß die beobachteten Kontraktionsmaxima „kein unbedingtes Maß für die Größe der gebundenen Menge“ abgeben. Ganz allgemein handelt es sich z. B. um Fälle der Lösung des Methyl-, Aethylalkohols, der Ameisen- und Essigsäure in Wasser, um die Bindung derselben mit Wasser oder Hydratbildung, d. h. um eine Reaktion, die „sogleich durch die freie Zersetzung des Reaktionsproduktes beschränkt ist“ [1]). Hinsichtlich der zuerst von Graham gefundenen Maxima für die Transpirationszeit (inneren Reibung) von Flüssigkeitsgemischen, die nahezu molekularen Verhältnissen entsprachen, bemerkt van't Hoff folgendes: „Da bis jetzt die Transpirationszeit eines Gemisches nicht auf diejenige der Theile zurückführbar ist, läßt sich aus dem gefundenen Maximum auf die Art der entstandenen Verbindung kein Schluß ziehen“ [1]).

Pagliani und Battelli (1885) nahmen das Studium dieser Maxima für die Alkohole und Wasser auf und konstatierten, daß das Maximum der Reibungskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen verschiedenem Prozentgehalt entspricht; ganz analoge Resultate fanden J. Traube (1886) und Noak (1886), welche außerdem beobachteten, daß die Essigsäure ein Maximum liefert, das für alle Temperaturen demselben Gehalt entspricht. Daß die Salpetersäure wiederum wie die Alkohole sich verhält, zeigten (1887) Pagliani und Oddone. Im selben Jahre wies nun Arrhenius nach, „daß alle Nichtleiter durch Zusatz zu Wasser die innere Reibung vergrößern“. Es muß also, wenn die nicht elektrolytische Substanz selbst eine kleinere innere Reibung hat als Wasser, irgend ein Mischungsverhältnis existieren, bei welchem die innere Reibung ein Maximum aufweist, ohne daß deswegen auf die Bildung eines Hydrats geschlossen werden muß [2]). — Neuerdings ist dies Problem wiederholt einer experimentellen Untersuchung gewürdigt worden, wobei diese Maxima der Viskosität als Hinweise auf die Existenz von Aggregaten in der Lösung gedeutet worden sind [Getman (1906), Kremann und Ehrlich (1907), Beck und Ebbinghaus (1907), Tsakalotos (1908), sowie die jüngste Arbeit von Dunstan und Thole [3]) (1909)].

Zum Schluß wollen wir noch die Ansichten Mendelejeffs und seine Methoden zur Charakterisierung solcher flüssigen Hydrate in Lösungen skizzieren. Das experimentelle Material hat er in einem

[1]) J. H. van't Hoff, Ansichten über die organische Chemie, I, 34 ff., 57.
[2]) Vergl. auch Arrhenius, Theorien der Chemie, S. 25 f. [1909].
[3]) Dunstan u. Thole, Journ. Chem. Soc. **95**, 1556 [1909].

1887 erschienenen (520 Seiten umfassenden) Werk: „Untersuchungen über die wässerigen Lösungen nach dem spezifischen Gewicht" niedergelegt, einem Werke, das von dem staunenerregenden Fleiß und Scharfsinn des Forschers Zeugnis gibt. Auszüge aus demselben, die das Eigenartige der Mendelejeffschen Untersuchungsmethode veranschaulichen, finden sich in mehreren Zeitschriften [1]). Außerdem finden sich die Ergebnisse seiner Lebensarbeit in kurzer Form wiedergegeben in der letzten (russischen) Auflage seiner „Grundlagen der Chemie" (1905—1906). Diesen Quellen entlehnen wir die nachstehenden Grundzüge der Theorie von Mendelejeff, wie sie bereits 1887 vorlag. „Die Lösungen können als bestimmte atomistische Verbindungen betrachtet werden, welche bei Temperaturen sich befinden, die oberhalb ihrer Dissoziationstemperatur liegen." Diese Vorstellung über die Lösungen basiert darauf, „daß 1. gewisse unzweifelhaft bestimmte, feste krystallinische Verbindungen (z. B. $H_2SO_4 . H_2O$, oder $HCl . 2H_2O$, oder $CaCl_2 . 6H_2O$ u. a.) bei einer Temperatursteigerung schmelzen und alsdann wahre Lösungen bilden, 2. Metalllegierungen in flüssiger Form wahre Lösungen sind, beim Abkühlen aber häufig vollkommen deutliche, bestimmte, krystallinische Verbindungen liefern, 3. das Lösungsmittel mit dem gelösten Körper in zahlreichen Fällen unzweifelhaft viele definierte Verbindungen bildet, was durch die Verbindungen mit Krystallisationswasser dargetan wird, 4. die physikalischen Eigenschaften der Lösungen, insbesondere das spezifische Gewicht (als eine genau bestimmbare Eigenschaft), mit der Aenderung der Zusammensetzung geradeso sich ändern, wie es der Vereinigung von Wasser mit dem gelösten Stoff unter Bildung einer oder mehrerer definierter Verbindungen, die sich dissoziieren, entspricht" [2]). „Bei dem Lösungsakt können wir alle Arten der chemischen Wechselwirkung annehmen." „1. Es bilden sich mehr oder weniger stabile und vollständige (d. h. mehr oder weniger dissoziierte) Verbindungen zwischen dem Lösungsmittel und gelösten Stoff. Diese Art von Wechselwirkung ist die wahrscheinlichste und wird am häufigsten angenommen. 2. Es finden Reaktionen der Substitution oder der doppelten Umsetzung statt. So kann man annehmen, daß z. B. in der Lösung des Chlorammoniums NH_4Cl — durch die Wirkung des Wassers H_2O — Ammoniumhydroxyd NH_4OH und Chlorwasserstoff HCl sich bilden,

[1]) Vergl. Mendelejeff, Berl. Ber. **19**, 379 u. 400 [1886]; Zeitschr. phys. Chem. **1**, 273 [1887]; Journ. Chem. Soc. **1887**, 781.

[2]) Vergl. Mendelejeff, Grundlagen der Chemie (russ.), S. 425 f. [1906].

welche sich in Wasser lösen und gleichzeitig einander anziehen. Es ist wahrscheinlich, daß diese Art Reaktionen häufiger sind, als im allgemeinen angenommen wird. 3. Reaktionen der Isomerie oder Umlagerung finden vermutlich ebenfalls bei der Auflösung statt, und dies um so mehr, als hier die verschiedenen Molekeln in eine enge Berührung kommen und es sehr wahrscheinlich ist, daß dabei die Atome in den Molekeln zum Teil sich umgruppieren. 4. Zersetzungsreaktionen sind, unter dem Einfluß der Auflösung, an sich wahrscheinlich. Wenn nun ein Teil der Molekeln der Lösung in der Zersetzung sich befindet, so kann der andere Teil in einer komplizierteren Vereinigung sich befinden — in analoger Weise kann ja auch die Bewegungsgeschwindigkeit der verschiedenen Gasmolekeln ganz verschieden sein. Daher ist es sehr wahrscheinlich, daß — mit der Aenderung der Masse des Wassers in der Lösung — die Reaktionen quantitativ und qualitativ sich verändern werden."

„Bei der Auflösung muß man die Bildung mehrerer bestimmter Verbindungen zugeben; viele derselben sind aber bisher nicht in gesondertem Zustande erhalten worden, oder können möglicherweise in keiner andern (z. B. festen) Form als nur in der flüssigen, d. h. gelösten, erhalten werden, wie ja auch viele unzweifelhaft definierte Verbindungen nur in einem einzigen physikalischen Zustande existenzfähig sind." — Im Sinne der kinetischen Hypothese, d. h. der Annahme einer innern Bewegung der Molekeln und Atome, können wir den Zustand der Lösungen uns folgendermaßen vorstellen. „In der homogenen Flüssigkeit, z. B. Wasser H_2O, befinden sich die Molekeln derselben in einem wenn auch beweglichen, so doch beständigen Gleichgewichte. Lösen wir nun in derselben den Körper A, so bilden dessen Molekeln mit einigen Wassermolekeln die Systeme AnH_2O, welche so unbeständig sind, daß sie — in Gegenwart der Wassermolekeln — zerfallen und sich wieder bilden; die Molekel A wandert von einer Masse der Wassermolekeln zu andern Massen derselben, und eine gegebene Wassermolekel, die in diesem Moment mit A als das System AnH_2O in gleichgestimmter Bewegung sich befand, kann im nächsten Moment eventuell schon sich abgetrennt haben. Ein Hinzufügen von Wasser oder den Molekeln A kann nur die Menge der freien und in die Systeme AnH_2O eintretenden Molekeln vermehren, oder auch die Möglichkeit für die Bildung neuer Systeme abgeben, etwa AmH_2O, wo m größer oder kleiner ist als n. Wenn in der Lösung gerade ein solches Verhältnis der Molekeln sein wird, wie es dem System AmH_2O entspricht, alsdann muß das Hinzufügen neuer

Molekeln des Wassers oder des Körpers A die Bildung neuer Molekeln AnH_2O herbeiführen. Die relative Menge, Stabilität und Zusammensetzung dieser Systeme oder bestimmter Verbindungen wird von einer Lösung zur andern variieren" (1887).

Hinsichtlich des experimentellen Nachweises solcher bestimmten Verbindungen in der Lösung betritt Mendelejeff (1886—1887) folgenden Weg: Das Gleichgewicht zwischen der Menge der bestimmten Verbindung und den Dissoziationsprodukten derselben wird durch die Gesetze des chemischen Gleichgewichts geregelt, welche aus der Gleichheit der Volumina und der Wechselbeziehung zu der Masse der wirksamen Stoffe sich ableiten. Aus diesem Grunde müssen die Lösungen bei gleichen Voluminen verglichen werden. Die spezifischen Gewichte repräsentieren nun die Gewichte gleicher Volumina und befinden sich in Abhängigkeit von den Mengen der gebildeten wirksamen Substanzen. Zwischen zwei bestimmten chemischen Verbindungen in der Lösung müssen wir die Beziehung erwarten, daß die Zunahme des spezifischen Gewichtes s beim Wachsen des Prozentgehaltes p eine geradlinige Funktion repräsentiert: $\frac{ds}{dp} = A + 2Bp$.

Diese Folgerung ist durch das Experiment an Lösungen von Hunderten (Mendelejeff hat in seinem Werk etwa 230 Stoffe geprüft) von Salzen, von Alkoholen, Ammoniak, Säuren u. s. w. bestätigt worden; bisher hat sich keine Ausnahme von dem geradlinigen Charakter des Differentialquotienten $\frac{ds}{dp}$ gefunden. Wählen wir zwei von Mendelejeff besonders sorgfältig studierte Körper heraus: die Schwefelsäure und den Aethylalkohol, weil sie als Schulbeispiele von solchen flüssigen Hydraten (in Lösungen) immer wieder der Diskussion zugeführt worden sind und eine ganze Literatur repräsentieren. Während J. Thomsen (1870) aus seinen thermochemischen Messungen nur auf das eine Hydrat H_2SO_4 in den Lösungen schließt, folgert Berthelot (1874) auf demselben Wege, daß noch höhere Hydrate als wahre chemische Verbindungen in Lösungen existieren. Aus der elektrischen Leitfähigkeit hatte Bourgoin (1869) auf das Hydrat $(HO)_6S$ geschlossen, dagegen fand Crompton (1887) aus dem Verlauf der Kurve des zweiten Differentialquotienten des Leitvermögens k nach dem Prozentgehalt p, also $\frac{d^2k}{dp^2}$ viele Hydrate[1]); Ostwald

[1]) Ueber weitere Hydrate und die Aufsuchung derselben: Pickering, Journ. Chem. Soc. **57**, 64 [1890]; **63**, 99 [1893].

hatte (1885) nach dem Verlauf der Leitfähigkeit auf keine Hydratbildung geschlossen. Was fand nun Mendelejeff nach seiner Methode? Der Differentialquotient $\frac{ds}{dp}$ der wässerigen Schwefelsäurelösungen erweist sich „als geradlinig veränderlich mit der Veränderung des Gehaltes p an Monohydrat, aber er läßt sich in seiner ganzen Ausdehnung nicht durch eine Gerade darstellen, sondern durch mehrere Gerade, deren Sprünge oder Unterbrechungen den bestimmten Hydraten entsprechen . . .“ [1]). Derart läßt sich nachweisen, daß in der wässerigen Lösung der Schwefelsäure existenzfähig sind: neben dem Monohydrat H_2SO_4 das Bihydrat $(HO)_4SO$ (bei der zweiten Unterbrechung der Kontinuität von $\frac{ds}{dp}$), das Trihydrat $(HO)_6S = H_2SO_4 . 2\,H_2O$ (der dritten Unterbrechung entsprechend), das Hydrat $H_2SO_4 . 6\,H_2O$ (bei der vierten Unterbrechung liegend), und endlich etwa $H_2SO_4 . 150 H_2O$ (bei der fünften Unterbrechung der Kontinuität der $\frac{ds}{dp}$-Kurve [1]). Die letzte, einer Konzentration $p = 3{,}50\,\%$ entsprechende Richtungsänderung des Differentialquotienten will Mendelejeff gelegentlich noch eingehender untersuchen, „insbesondere weil ich schon lange die schwachen Lösungen als die interessantesten angesehen und dieselben dem zerstreuten oder verteilten Zustande der Materie in Dampfform an die Seite gestellt habe. Die bemerkenswerten Untersuchungen von van't Hoff (Kon. Sv. Vetensu.-Akad. Handlingar B. 21, Nr. 17 [1886]) haben gegenwärtig dafür einen vollständigen Beweis erbracht“ [1]). Dieses schreibt der Hauptvertreter der Hydrattheorie; diese unbedingte Anerkennung der van't Hoffschen Lösungstheorie durch Mendelejeff datiert bereits vom Anfang des Jahres 1887; die weiten chemischen Kreise erfuhren von van't Hoffs fundamentalen Untersuchungen erst im Spätherbst durch die Zeitschr. f. physik. Chemie und bewiesen nicht immer ein Verständnis für dieselben. — Doch fahren wir bei Mendelejeff fort. Analog lassen sich für den wässerigen Alkohol die nachstehenden Verbindungen erkennen: $C_2H_5OH + 12H_2O$, $C_2H_5OH + 3H_2O$ und $3C_2H_5OH + H_2O$; „außerdem hat sich die Abhängigkeit zweiten Grades der spezifischen Gewichte von der Zusammensetzung innerhalb der Temperaturgrenzen von -20^0 bis $+30^0$ mit derselben Schärfe

[1]) Mendelejeff, Berl. Ber. **19**, 379, 380, 400 [1886]; Zeitschr. phys. Chem. **1**, 273, 280, 284 [1887]; Journ. Chem. Soc. **51**, 782 [1887].

bewährt, wie für 15° C.“ — Es kann noch gefragt werden, was denn zwischen diesen bestimmten Hydraten in den Lösungen vorliegt? Darauf antwortet Mendelejeff: „Es liegt kein Grund vor, in den intermediären Lösungen nur Moleküle einer dieser Verbindungen anzunehmen, sondern man muß zugeben, daß in jeder Lösung eine Assoziation verschiedener Moleküle vorhanden ist . . . Ebenso muß man in einer Lösung, die z. B. die Zusammensetzung $H_2SO_4 . 2H_2O$ hat, sowohl das Vorhandensein von Molekülen des Trihydrats H_6SO_6, als auch von Molekülen $H_2SO_4 . H_2O$ und anderer Hydrate zugeben“ [1]).

Als einen Vorzug der von ihm verfochtenen Anschauung über die Lösungen betrachtet Mendelejeff die Einheitlichkeit der chemischen Begriffe, durch welche dann die sogen. unbestimmten chemischen Verbindungen — Lösungen, isomorphe Mischungen, sowie die Schmelzen, insbesondere die Metalllegierungen — nur als ein besonderer Zustand der bestimmten Verbindungen dargestellt werden. „Auf diese Weise kann man die Lösungen mit der Atomtheorie in Einklang bringen, indem man die Begriffe der Dissoziation und Assoziation heranzieht, die meiner Meinung nach die Natur der Lösungen bestimmen“ [1]) (1886—1887).

In den folgenden Jahren erlitt die Hydrattheorie eine augenscheinliche Einbuße an ihrem wissenschaftlichen Ansehen. Nicht allein waren es die „Ionier“, d. h. die siegreichen Vertreter der osmotischen und elektrolytischen Lösungstheorien, welche teils durch Kritik die Mängel der Hydrattheorie aufdeckten, noch mehr aber durch eine überwältigende Fülle von theoretischen und experimentellen Untersuchungen die Fruchtbarkeit und Exaktheit der neuen Lehren dartaten — sondern auch die Widersprüche und Befehdungen im Lager der „Hydrattheoretiker“ selbst zeigten den Fernerstehenden die Unvollkommenheit der Methoden und Verfahren zum Nachweis solcher Hydrate in den Lösungen. So konnte S. U. Pickering [2]) beim Nachprüfen der Daten Mendelejeffs weder für die Schwefelsäure, noch für den Aethylalkohol die Knicke für den ersten Differentialquotienten $\frac{ds}{dp}$ finden, dagegen führte eine zweite Differentiation zu solchen Knicken. Dies bestritt wiederum Lupton [3]), und ihrerseits zeigten

[1]) Mendelejeff, l. c.

[2]) Pickering, Journ. Chem. Soc. **57**, 64 [1890] u. Zeitschr. phys. Chem. **6**, 10 [1890].

[3]) Lupton, Phil. Mag. (5) **31**, 418 [1891].

Charpy[1]) und Rücker[2]), daß weder das Verfahren von Mendelejeff, noch dasjenige Pickerings sichere Daten für die Erkundung solcher Hydrate liefert. Mit Hilfe kryoskopischer Messungen in Eisessig als Solvens vermochte jedoch H. C. Jones[3]) nachzuweisen, daß tatsächlich das Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$, sowie $2H_2SO_4 + H_2O$ und $H_2SO_4 + 2H_2O$ in der Lösung existieren, dagegen der Aethylalkohol keine Hydrate (in Essigsäuren) zu bilden vermag.

Die Hydrattheorie[4]) hat gerade in letzter Zeit sowohl neue Anhänger gewonnen, als auch eine teilweise Umformung und eine eingehende experimentelle Bearbeitung erfahren. Nachdem das Gebiet der verdünnten Lösungen — der eigentlichen Domäne der modernen Lösungstheorien — nahezu erschöpfend bearbeitet worden war, wandte sich die Forschung wieder den praktisch so wichtigen konzentrierten Lösungen zu. Hierbei wurden dieselben Methoden angewandt, wie sie für die verdünnten Lösungen mit so überzeugendem Erfolge sich bewährt hatten. Es waren das die Messungen der Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung, Dampfdruckabnahme und Verminderung des Lösungsvermögens. Es traten „Anomalien" auf, deren Deutung in Angriff genommen wurde. Ein weiteres Gebiet der Forschung boten die Abweichungen von dem additiven Schema, der einfachen Mischungsregel dar, welche hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften der Lösungen sich konstatieren ließen (Wärmetönungen, spezifisches Gewicht, Fluidität, Ausdehnung, Oberflächenspannung, Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante, Lichtbrechung, Lichtabsorption u. a.). Einen besonderen Angriffspunkt boten die Minima dar, welche man für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bei Aenderung der Konzentration entdeckt hatte (Arrhenius 1887, Loomis 1896, Jones 1899). Es ist das Verdienst von H. C. Jones[5]), von 1899 an mit Hilfe seiner Mitarbeiter diese Probleme in eingehendster Weise experimentell untersucht zu haben. Die von ihm vertretene Solvattheorie nimmt die Hydratation der gelösten Molekeln (bezw. der Ionen) an und sucht mit Hilfe der kryoskopischen (ebullioskopischen) Ano-

---

[1]) Charpy, Zeitschr. phys. Chem. **12**, 394 [1893].

[2]) Rücker, Phil. Mag. (5) **32**, 304 [1891]; **33**, 204 [1892].

[3]) Jones, Zeitschr. phys. Chem. **13**, 419, 1894.

[4]) Vergl. auch E. Baur, Von den Hydraten in wässeriger Lösung. Diese Sammlung **8**, 466 [1903]. Lowry, Science Progress, Nr. 10 (1908).

[5]) Vergl. insbesondere das Werk von H. C. Jones, Hydrates in aqueous solutions, Washington 1907, sowie Jones' The Elements of physical chemistry, New York 1909, u. Amer. Chem. Journ. **41**, 19 [1909].

malien und des elektrolytischen Dissoziationsgrades die Zusammensetzung dieser Hydrate annähernd zu ermitteln; sie geht über die Mendelejeffsche Hydrattheorie hinaus, indem sie nicht einige wenige, bestimmte Hydrate voraussetzt, sondern die Bildung von „a complete series of hydrates with water" zuläßt.

In analoger Weise, mit steter Hervorhebung des Hypothetischen in der Ermittelung des Hydratationsgrades, hat auch W. Biltz (seit 1902) die Hydrattheorie befürwortet. Neuerdings (seit 1907) hat R. Kremann eingehend (mit Hilfe der Ausdehnungskoeffizienten, der Oberflächenenergie, inneren Reibung) die Fortexistenz von Molekülverbindungen, Kristallwasserhydraten und Doppelsalzen in wässeriger Lösung nachzuweisen unternommen. Die Methode der Löslichkeitserniedrigung zum Nachweis der Hydrate in der Lösung benutzten z. B. Rothmund (1900), Philip (1907), insbesondere Armstrong (seit 1907). — Am unzweideutigsten ist schließlich die Existenz von Hydraten in flüssiger Form nachgewiesen worden durch die Löslichkeitstemperaturkurven (Bakh. Roozeboom[1]) und seine Schüler) — gilt doch die Phasenregel als „das wichtigste Mittel, die gesättigten Lösungen zu studieren"[2]). Bei einer kritischen Sichtung aller für die Existenzbeweise der Hydrate in Lösung benutzten Methoden gelangt Washburn zu dem Schluß, daß durch die Löslichkeitsmethode, durch das Vorkommen eines festen Hydrats im Gleichgewicht mit seiner Lösung ein bündiger Nachweis für das Vorhandensein von Hydraten in wässerigen Lösungen gegeben ist[3]). Seinerseits sieht R. Abegg[4]) beim Lösungsvorgang in dem Auftreten der Wärmetönungen und in der Abweichung der physikalischen Eigenschaften vom additiven Schema ganz allgemein eine chemische Wirkung, und indem er die Existenz von flüssigen Molekularverbindungen, bezw. Hydraten in der Lösung als feststehende Tatsache annimmt, entwickelt er seine originellen Ansichten über die Affinitäten und Valenzen, welche u. a. bei dem experimentellen Studium der komplexen Salze und Ionen als fruchtbare Richtlinien sich ergeben haben. In anderer Weise hat

[1]) Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. 2 Teile [1901 u. 1904].

[2]) Vergl. E. Jänecke, Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkte der Phasentheorie, 1908. — Findlay, Einführung in die Phasenlehre, 1907. — J. Meyer, Die Phasenlehre und ihre Anwendung. Diese Sammlung Bd. 10, Heft 10 [1905].

[3]) Vergl. E. W. Washburn, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik, V, 493 [1908], VI, 69 [1909].

[4]) R. Abegg, Zeitschr. anorgan. Chem. **39**, 330 [1904].

A. Werner[1]) die Hydratation in wässeriger Lösung verwertet und gefördert; schon seit langer Zeit vertritt er die Anschauung, daß z. B. Salzhydrate (und in organischen Solventien hydratähnliche Additionsprodukte) in Lösungen existieren, und daß im Falle des Eintritts der elektrolytischen Dissoziation nicht Metallionen, sondern Metallwasserradikale auftreten — neuerdings faßt er die Basen (Metallhydroxyde, z. B. Eisen-, Magnesium-, Kalzium-, Kaliumhydroxyd u. s. w.) als keine direkt dissoziierenden Verbindungen auf, „sie sind Anhydrobasen, aus denen die wirklichen Basen (Aquobasen) erst durch Addition von Wasser entstehen" (1907). Und ebenso spielt die Hydratation eine ausschlaggebende Rolle in den verschiedengestaltigen Hypothesen und Beweisen, welche seitens der Gegner der Arrheniusschen Ionentheorie zur Widerlegung oder Umgestaltung der letzteren vorgebracht worden sind; ich nenne nur die Forscher[2]): Armstrong, N. Beketoff, Bousfield, Lowry, Jakowkin, D. Mendelejeff, Pickering, A. Reychler, J. Traube.

IX. Kapitel.

Sogenannte physikalische Lösungstheorien. Dossios, W. Alexejeff, W. W. J. Nicol, Tilden und Shenstone (1883). — Die elektrolytische Lösungstheorie von Sv. Arrhenius (1884, 1887), die osmotische Lösungstheorie von J. H. van't Hoff (1885—1887); Bedeutung und Verbreitung dieser modernen Lösungstheorien.

Blicken wir zurück auf den von uns durchmessenen Gang durch die Jahrhunderte, so finden wir die ältesten Versuche zur physikalischen

[1]) A. Werner, Zeitschr. anorgan. Chem. **15**, 1 [1897]; Berl. Ber. **40**, 4136 [1907], sowie das Werk: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 2. Aufl., 1909.

[2]) H. E. Armstrong, Rep. Brit. Assoc. **1885**, 945; **1887**, 354; **1890**, 325; Journ. Chem. Soc. **53**, 125 [1888]; Proc. Roy. Soc. **40**, 278 [1886]; **79**, 586 [1907]; **81**, 80 [1908]; Chem. News **96**, 98 [1907]; **99**, 28 [1909]. — D. Mendelejeff, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **21**, 198 [1889]; Grundlagen der Chemie (russ.), 8. Aufl., 436, 525 [1905]. — Pickering, Journ. Chem. Soc. **57**, 64 [1890]; **63**, 99, 141, 890 [1893]; Rep. Brit. Assoc. **1890**, 311. — A. Reychler, Théories physico-chimiques, 3. édit., 1903; s. a. Journ. chim. phys. **7**, 58 [1909]. — J. Traube, Grundriß der physikalischen Chemie, 1904. Verhandl. d. d. phys. Ges. X, 880 [1908]; Arch. d. ges. Physiol. **132**, 511 [1910]. — Bousfield u. Lowry, Trans. Faraday Soc. III [1907]; Science Progress, Oct. 1908. — A. Jakowkin, Zeitschr. phys. Ch. **70**, 158 [1910].

oder mechanischen Deutung des Lösungsvorganges bei den Schöpfern und Vertretern der Korpuskulartheorie: Gassendi, Lemery, Boyle. Als eine mechanische Lösungstheorie stellt sich hernach Lavoisiers Ansicht (1789) über die Lösung von Salzen in Wasser dar.

Physikalisch bezw. elektrochemisch ist alsdann die Lösungstheorie von Grotthuss (1818), physikalisch auch wohl die Theorie von Berzelius (1820), sowie von Mitscherlich (1831), „physisch", im Gegensatz zu chemisch, die Theorie von Frankenheim (1835), physikalisch und eine Analogie zur Verdampfung darstellend — die Theorie von Gay-Lussac (1839).

Nach diesen um 1820—1840 merkwürdig sich häufenden Ansätzen zu einer physikalischen Lösungstheorie tritt nun die Hegemonie der chemischen Lösungstheorie ein; sie dauert fast uneingeschränkt bis 1887. Nur ganz vereinzelt werden anders geartete Ansichten geäußert; sie sind unvollkommen und unfruchtbar, bleiben daher außerhalb des Alltagsgebrauchs.

Zu solchen mechanisch-physikalischen Theorien haben wir auch die von Dossios (1867) entwickelte Theorie zu rechnen. Dossios[1]) geht bei seinen Annahmen von den Clausiusschen Anschauungen über die verschiedenen Aggregatzustände und Verdampfungserscheinungen aus, bei welchen die lebendige Kraft der Molekeln eine bestimmende Rolle hat. Hiernach ist die Lösung ein Aggregat ungleichartiger Molekeln, deren lebendige Kraft die Anziehung zweier benachbarten Molekeln zu überwinden vermag, doch kleiner ist als die Gesamtanziehung der Molekeln auf irgendeine derselben; in einer Lösung bewegen sich demnach, wie in jeder Flüssigkeit, die Molekeln beständig und ändern langsam ihre gegenseitige Lage (Diffusion). Diese Definition der Lösungen setzt voraus, daß die Gesamtanziehung von der lebendigen Kraft der Molekeln nicht überwunden wird; sie ist also zunächst gültig für die Lösungen fester oder flüssiger Körper in Flüssigkeiten. Hinsichtlich des Lösungsvorganges läßt sich dann sagen, daß zwei Flüssigkeiten in jedem Verhältnis mischbar sein werden, wenn die Anziehungen der gleichartigen Molekeln geringer sind als die Anziehung der ungleichartigen Molekeln untereinander. Eine partielle gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten A und B tritt alsdann folgendermaßen ein: wenn die lebendige Kraft einer Molekel A, zusammen mit der Kraft, welche die Anziehung der Molekeln B auf die Molekel A ergibt, die Anziehungskraft der Molekeln A, sowie der

[1]) Vergl. Liebig-Kopps Jahresber. d. Chem. 1867, S. 92.

Molekeln B unter sich übersteigt, so fliegt die betreffende Molekel A fort in die Flüssigkeit B; schließlich wird ein Punkt eintreten, wo ebensoviele Molekeln von A nach B sich hinbewegen, als von B nach A zurückkommen, dann ist die Flüssigkeit B mit den Molekeln A gesättigt; in entsprechender Weise wird auch die Flüssigkeit A mit den Molekeln B sich sättigen.

Die Lösungsvorgänge von festen Körpern in Flüssigkeiten können auf dieselben Prinzipien zurückgeführt werden; da aber die Anziehung der Molekeln des festen Körpers zueinander groß ist und die lebendige Kraft der Molekeln überwindet, so kann — nach Dossios — eine Lösung in jedem Verhältnis nicht eintreten, sondern es gibt hier einen Sättigungspunkt, und die Löslichkeit wird im allgemeinen mit der Temperatur zunehmen, da die Wirkung der Wärme immer der Molekularanziehung entgegengesetzt ist. Aus seinen Darlegungen folgert Dossios, daß, wenn sich zwei Körper in jedem Verhältnisse mischen, Wärme frei werden und bei der Lösung nicht in jedem Verhältnisse mischbarer Körper Wärme absorbiert werden muß.

Wenn Einfachheit ein Kennzeichen der Wahrheit ist, dann müßte auch diese Theorie wegen ihrer Einfachheit wahr sein. Sie stellt jedoch die beim Lösen obwaltenden Verhältnisse gar zu einfach dar. Man könnte z. B. einwenden, daß sie eigentlich nichts erklärt, denn sie sagt nur: falls zwei Flüssigkeiten ineinander unbegrenzt löslich sind, dann ist die Anziehung der ungleichartigen Molekeln größer als die der gleichartigen — und vice versa —; sie gibt nur eine andere Beschreibung der Tatsache, die wir schon vorher kennen müssen. Sie versagt aber vollkommen, wenn sie etwas vorausbestimmen bezw. uns angeben sollte, wie wir vorher sehen könnten, ob und wie zwei Flüssigkeiten sich mischen werden. Die alte Erfahrung, daß Aehnliches auf Aehnliches wirke, besagte doch viel mehr.

Direkt im Widerspruch mit den thermochemischen Beobachtungen (von Bussy und Buignet) steht nun, wenn Dossios für die unbegrenzt ineinander löslichen Flüssigkeiten Wärmeentwicklung, für die begrenzt löslichen Abkühlung folgert. Unbegrenzt ineinander löslich sind z. B. die homologen Kohlenwasserstoffe, sie geben aber Wärmeabsorption; begrenzt löslich sind die höheren Fettalkohole in Wasser, sie geben aber Wärme; schließlich kann noch, je nach der Natur, bei demselben Paar von Stoffen in Abhängigkeit von den Mengenverhältnissen bald Wärmeabgabe, bald Wärmeaufnahme auftreten. Endlich sei noch erwähnt, daß, entgegen Dossios, die Löslichkeit recht vieler Stoffe etwa in Wasser mit der Temperatur abnimmt statt zuzunehmen.

Wiederum physikalisch, aber anders geartet als die vorherigen Spekulationen, ist die Lösungstheorie Alexejeffs (1883)[1]). Der verdiente russische Chemiker entwickelt folgende Ansichten über die chemische Affinität bezw. über die Lösungen[1]). „Wenn wir nur die Existenz einer einzigen Kraft — der allgemeinen Gravitation — annehmen, einer Kraft, welche die Molekeln eines Körpers zu nähern trachtet, so kann man drei Erscheinungsgrade derselben unterscheiden: Anziehung auf Entfernungen, molekulare Wirkungen, chemische Wechselwirkungen. Diese drei Klassen von Phänomenen unterscheiden sich voneinander nur durch die Entfernungen, bei welchen sie stattfinden." Wenn die Entfernungen groß sind, so entspricht die Wirkung dem Gravitationsgesetz $\frac{M \cdot M'}{r^2}$. Nähern wir die Körper bis zur Berührung, so wird die anziehende Kraft größer, als nach dieser Formel berechnet wird, außerdem hängt sie von den Oberflächen ab; sind nun diese glatt genug, so genügt oft ein geringer Druck oder eine Temperaturerhöhung, damit beide Körper zu einem Ganzen zusammenfließen. Es ist dies die Kraft, welche man „Kohäsion" nennt, — sie erklärt die große Klasse der sogen. Molekularerscheinungen. Nehmen wir nun weiter an, daß die physikalischen Partikeln eines Körpers verschieden und komplexer sind als die chemischen (im Gaszustand auftretenden). Die Kohäsionskräfte treten dann zwischen solchen physikalischen Molekeln in Aktion; nähern wir die letzteren noch mehr einander, so tritt eine Wechselwirkung zwischen den chemischen Molekeln auf: dies ist dann die dritte Stufe der Betätigung der Gravitation, oder das, was wir chemische Verwandtschaft nennen. Was nun die Lösungen betrifft, so sind diese das Resultat der Kohäsionskräfte, d. h. „sie stellen ein Aggregat physikalischer Molekeln dar".

Die Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten muß man daher als „vollkommene Emulsionen" ansehen; die Bedingungen, welche eine Bildung solcher Emulsionen begünstigen, sind „annähernde Größen der Kohäsion und der spezifischen Volumina". Für die Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit gilt als Bedingung die Benetzbarkeit.

In ihren Grundzügen sind diese Ansichten Alexejeffs identisch mit den hundert Jahre vorher aufgestellten Anschauungen von Guyton de Morveau. Beide Hypothesen haben auch noch das gemeinsam, daß sie unter den Händen ihrer Schöpfer zu neuen wertvollen Ex-

[1]) W. Alexejeff, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **15**, 210, 526 [1883].

perimentalforschungen führten, den Fernerstehenden aber als zu unbestimmt erschienen, daher keine nennenswerte Verwendung fanden.

Ebenso fallen ins Jahr 1883 zwei weitere Ansätze zu einer physikalischen Lösungstheorie. W. W. J. Nicol[1]) entwickelt an der Hand seiner Experimentaluntersuchungen über die Löslichkeit und die Molekularvolumina von Salzen in Wasser folgende Ansichten. Zuerst wollen wir nachstehende Worte Nicols unterstreichen: „If we wish to observe the results produced solely by the mutual action of the salt and the water, we must take care that our solution are sufficiently dilute; as the solution becomes more concentrated the observed specific gravity depends, not only on the attraction of the salt for water, but also on that of the salt-molecules for one another." ... „The solution of a salt in water is a consequence of the attraction of the molecules of salt for one another. It follows, then, that as the number of dissolved salt-molecules increases, the attraction of the dissimilar molecules is more and more balanced by the attraction of the similar molecules: when these two forces are in equilibrium, saturation takes place." Diese Ansichten zeigen eine Aehnlichkeit mit den oben skizzierten Anschauungen von E. Mitscherlich (S. VI. Kap.).

Als Tilden und Shenstone[2]) (1883) die Wechselbeziehung zwischen der Schmelzbarkeit und Löslichkeit der Salze — also das von Lavoisier angeregte Problem — diskutierten, gelangten sie zum Schluß, daß die Tatsachen dahin zielen, „to support a Kinetic theory of solution based on the mechanical theory of heat. The solution of a solid in a liquid would accordingly be analogous to the sublimation of such a solid into a gas, and proceeds from the intermixture of molecules detached from the solid with those of the surrounding liquid. Such a process is promoted by rise of temperature, partly because the molecules of the still solid substance make longer excursions from their normal centre, partly because they are subjected to more violent encounter with the moving molecules of liquid". Tilden selbst fügt jedoch hinzu: „Such a theory, however, serves to account only for the initial stage in the process of solution, and does not explain the selective power of solvents nor the limitation of solvent power of a given liquid etc."

Die bisherige Schilderung der Lösungstheorien hat gezeigt, daß eigentlich nur ein Gedanke von unverwüstlicher Lebenskraft gewesen

[1]) Nicol, Phil. Mag. (5) **15**, 91 [1883]; **16**, 128 [1883].

[2]) Tilden u. Shenstone, Phil. Trans. I, **1884**, 30; Rep. Brit. Assoc. **1886**, 449.

und durch fast zwei Jahrhunderte trotz gelegentlicher Bekämpfung immer wieder als leitende Grundidee sich betätigt hat: Der Gedanke, daß der Lösungsvorgang in der Hauptsache ein durch chemische Verwandtschaft bedingter Prozeß ist. Trotz ihrer allgemeinen Fassung hat die chemische Lösungstheorie befruchtend gewirkt und ihrer Zeit ausreichende Dienste geleistet. Nachdem nun die chemische Affinitätslehre aus einem qualitativen in einen quantitativen Zustand übergetreten, nachdem die Gesetze des chemischen Gleichgewichts herausgearbeitet, nachdem die Lehren der Thermodynamik auf chemische Probleme sich anwendbar erwiesen, da konnte die althergebrachte Behandlung des Lösungsphänomens nicht mehr genügen, da mußten auch die Lösungen selbst auf Grund der neuen Denk- und Forschungsmittel eine neue Grundlage erhalten. Das Jahr 1887 bedeutet einen Wendepunkt in der theoretischen Behandlung und experimentellen Erforschung der Lösungen. Die beiden Forschernamen Svante Arrhenius und J. H. van't Hoff sind bleibend mit dieser neuen Epoche verknüpft; der erstere schafft seine „Theorie der elektrolytischen Dissoziation", der andere die „osmotische Lösungstheorie", beide Theorien sind durch ihre Kühnheit ausgezeichnet, indem sie den herrschenden Ansichten nahezu diametral gegenüberstanden; beide ergänzen einander, beide erringen in wenigen Jahren Erfolge und fördern ein Tatsachenmaterial zu Tage, die man fast beispiellos nennen möchte. Es schien mit dem chemischen Gefühl und mit allen Erfahrungen unvereinbar, daß etwa das so stabile Kochsalz beim bloßen Lösen in Wasser sogleich zum größten Teil zerfallen, in seine freien Ionen Natrium und Chlor sich dissoziieren sollte, daß etwa der nichtflüchtige Rohrzucker in Wasser sich genau so verhalten sollte, als ob er vergast wäre und Drucke von vielen Atmosphären ausüben könnte! Es war das eine merkwürdige Zeit, die man durchlebte, als man so all die gewohnten Ansichten mit einem Male aufgeben mußte, Tatsache an Tatsache sich reihen, eine Prognose nach der anderen sich erfüllen, ein Arbeitsfeld nach dem anderen sich erschließen und neben der Lösung alter stets neue Probleme gleichsam im Handumdrehen ihrer Erledigung zuführen sah.

Für die Genesis neuer bahnbrechender Theorien ist es charakteristisch, aus welchen geringfügigen äußeren Anlässen dieselben entstehen. Arrhenius schildert für seine Theorie diese Umstände folgendermaßen [1]):

„Bei den Vorlesungen, die mein Lehrer der Chemie, Prof. Cleve,

[1]) Vergl. Ostwalds Klassiker Nr. **160**, S. 147.

in Upsala hielt, wurde hervorgehoben, es sei unmöglich, den Molekularzustand von Stoffen zu bestimmen, die wie Rohrzucker nicht in den Gaszustand übergeführt werden können. Ich erkannte richtig, daß dies ein großer Uebelstand sei, durch dessen Abhilfe ein wesentlicher Fortschritt in der Chemie erzielt werden könnte. Zur selben Zeit führte Raoult seine grundlegende Arbeit aus, die mir noch unbekannt war. Ich stellte mir vor, die Bestimmung der Leitfähigkeit von Salzen in Lösungen, die neben Wasser eine größere Menge fremder Nichtleiter enthielten, könnte einen Aufschluß über deren Molekulargewicht ergeben (nach dem Prinzip, daß der Widerstand einer elektrolytischen Lösung um so größer ist, je größer das Molekulargewicht des Lösungsmittels ist). Die nähere Untersuchung der Leitfähigkeit richtete meine Aufmerksamkeit darauf, daß der leitende Bruchteil der Salzmolekeln in erster Linie berücksichtigt werden müßte“ [1]). — Der ursprüngliche Zweck wurde also bei der Arbeit vollständig verschoben; statt der Molekulargröße des gelösten Nichtleiters wurde der Zustand des Leiters (des Salzes) der springende Punkt der Untersuchung.

Dagegen sollte J. H. van't Hoff gerade das erreichen, was Arrhenius in erster Reihe erstrebt: Die Aufklärung über die Molekulargröße der Nichtleiter. Es ist ein merkwürdiges Spiel des Zufalls, daß der Rohrzucker — das von Cleve gewählte Beispiel — hierbei eine entscheidende Rolle spielt, indem die osmotischen Drucke desselben von Pfeffer sorgfältig studiert und von van't Hoff als Beweismaterial für seine thermodynamischen Schlußfolgerungen herangezogen werden. Es ist überaus reizvoll zu lesen [2]), wie van't Hoff zu seiner osmotischen Lösungstheorie gelangt ist. Den Ausgangspunkt bildet hierbei ein Hydrat bezw. die einfache Affinitätserscheinung der Wasseranziehung. E. Mitscherlich hatte als erster nach der Größe der Anziehung, welche das Kristallwasser im Glaubersalz zurückhält, gefragt und dieselbe zu etwa $^1/_{16}$ Pfund pro Quadratzoll ermittelt [3]). Dieser Wert erscheint nun van't Hoff unerhört klein; er hat den Eindruck, „daß auch die schwächsten chemischen Kräfte sehr groß sind, wie es mir z. B. auch aus Helmholtz' Faraday-Lecture hervorzugehen schien. — So lag die Frage nahe, ob nicht noch in einfacheren Fällen diese Wasseranziehung in mehr direkter Weise zu

[1]) Vergl. Ostwalds Klassiker Nr. **160**, S. 147.
[2]) J. H. van't Hoff, Berl. Ber. **27**, 6 [1894].
[3]) E. Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl., S. 565 [1844].

messen sei, und dann ist wohl die wässerige Lösung die einfachst denkbare, bedeutend einfacher als die Kristallwasserbindung.“ Mit dieser Frage auf den Lippen trifft er bei der Heimkehr aus dem Laboratorium seinen Kollegen de Vries; dieser ist gerade mit osmotischen Versuchen beschäftigt und macht van't Hoff mit Pfeffers Bestimmungen bekannt. Wie ein Blitzstrahl in dunkler Nacht dem Wanderer plötzlich den gesuchten Weg weist, so hier der osmotische Druck und die Größen desselben. — Was er finden wollte, war ja auch an sich wertvoll, was er aber beim Suchen tatsächlich entdeckte, war ein neues wissenschaftliches Goldland. Unwillkürlich gedenken wir in diesem Zusammenhange der Entdeckung der Harnstoffsynthese durch F. Wöhler, von welcher seinerzeit Kolbe sagte: „Wöhler ging aus, ein Eselein zu suchen und fand ein Königreich.“ — Es ist bemerkenswert, mit welcher Vorsicht van't Hoff über die Ausdehnung seiner Theorie spricht; wiederholt hebt er hervor, daß die Analogie zwischen Gasen und Lösungen nur dann gilt, „wenn man die beiden in einem Zustande genügend großer Verdünnung vergleicht, so daß man die gegenseitigen Wirkungen und das Volumen der gasförmigen oder der gelösten Teilchen vernachlässigen kann, in einem Verdünnungszustande also, den man also als idealen gasförmigen oder gelösten Zustand bezeichnen kann“ (1885). Und noch 1894 drückt er sich folgendermaßen aus: „Eins ist dabei ins Auge zu fassen: die erwähnten Beziehungen, falls überhaupt gültig, beanspruchen nur, die Sachlage bei großer Verdünnung darzustellen, sind also Limitgesetze, wie auch das von Boyle, Gay-Lussac“ (l. c. S. 15). Mancher Einwand gegen die osmotische Lösungstheorie wäre unterblieben, wenn die Gegner derselben die obigen Sätze berücksichtigt hätten. —

Wir wollen jetzt versuchen, den Inhalt der Untersuchungen von Arrhenius, sowie von van't Hoff kurz wiederzugeben.

Svante Arrhenius legte am 6. Juni 1883 der Kgl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften eine umfangreiche Abhandlung vor, betitelt: „Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes“. Der erste Teil trägt den Untertitel: La conductibilité des solutions aqueuses extrêment diluées determinée au moyen du dépolarisateur (p. 1—63), der zweite Teil heißt: Théorie chimique des électrolytes (p. 1—89)[1]). Diese Untersuchungen[2]) dienten zugleich als Doktor-

[1]) Svante Arrhenius, Recherches sur la conductibilité galvanique, Stockholm 1884; auch: Bihang d. Stockh.-Akademie **8**, Nr. 13 u. 14 (1884).

[2]) Vergl. auch Ostwalds Klassiker Nr. **160** (herausgeg. von O. Sackur).

dissertation. In dem ersten Teil wird die Leitfähigkeit äußerst verdünnter wässeriger Lösungen von 45 verschiedenen Stoffen in handlichen, nachher vorbildlich gewordenen (Arrheniusschen) Widerstandsgefäßen nach einer besonderen Methode bestimmt; ein Vergleich mit den früheren Messungen von R. Lenz, Kohlrausch und Hittorf wird vorgenommen und eine Reihe von Sätzen abgeleitet. Ausgehend von dem ersten Satz, daß die Leitfähigkeit einer Salzlösung (Salz = Elektrolyt überhaupt) proportional ist der Menge an gelöstem Salz, d. h. gleich der Zahl der darin enthaltenen elektrolytischen Molekeln, gelangt er zu folgender These: „Wenn bei der Verdünnung irgend einer Lösung die Leitfähigkeit sich nicht proportional der Menge des Elektrolyten ändert, so muß durch den Zusatz des Lösungsmittels eine chemische Verbindung in der Lösung stattgefunden haben." Unter Zugrundelegung der Resultate Hittorfs über die Komplexität vieler Ionen in konzentrierten Lösungen und die verhältnismäßige Einfachheit derselben in verdünnten Lösungen folgert er, daß der Widerstand einer Lösung um so größer ist, je größer die innere Reibung und je zusammengesetzter die Ionen sind, sowie je größer das Molekulargewicht des Lösungsmittels ist. Daher leiten alkoholische Lösungen weniger gut als wässerige. In Verallgemeinerung der Erfahrungen Hittorfs an dem Cadmiumjodid und Zinkchlorid steht Arrhenius nicht an, eine Komplexität der Molekeln bei allen Salzlösungen anzunehmen, „obgleich sie bei einigen weniger ausgeprägt ist, als bei andern". Mit der Verdünnung vermindert sich diese Komplexität, sie wird wahrscheinlich erst bei äußerster Verdünnung bei allen Salzen verschwinden, indem dabei auch die molekulare Leitfähigkeit aller Normalsalze deutlich demselben Wert sich nähert. Auf Grund dieser allgemeinen Ergebnisse seiner Versuche entwickelt Arrhenius im zweiten Teil seine „Chemische Theorie der Elektrolyte". Damit Ammoniak und andere schwache Aminbasen Stromleiter in wässeriger Lösung werden, müssen sie mit Wasser zu Hydraten, etwa NH_4OH, sich verbinden; ganz analog der ammoniakalischen Lösung sind die Lösungen von Essigsäure, Borsäure, von Halogenwasserstoffsäuren u. s. w. zu betrachten. Die wässerige Lösung solcher Hydrate setzt sich nun zusammen neben Wasser aus einem aktiven, elektrolytischen, sowie einem inaktiven, nicht elektrolytischen Teil: diese drei bilden ein chemisches Gleichgewicht in der Weise, daß bei der Verdünnung der aktive Teil sich vermehrt, der inaktive sich vermindert.

Wodurch unterscheidet sich der aktive Teil von dem inak-

tiven? „Wahrscheinlich ist der aktive Teil, wie beim Ammoniak, eine Verbindung des inaktiven mit dem Lösungsmittel. Oder aber die Inaktivität wird durch eine Komplexität der Molekeln bedingt. Oder der Unterschied zwischen dem aktiven und inaktiven Anteil kann in rein physikalischen Eigenschaften bestehen." Man kann auch von einer Inaktivität der gelösten Salze sprechen, „in welchem Falle die Bezeichnungen Inaktivität und Komplexität gleichbedeutend werden". Alsdann führt Arrhenius eine neue wichtige Größe ein, den Aktivitätskoeffizienten: „Der Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten gibt das Verhältnis der Anzahl Ionen an, die tatsächlich im Elektrolyten vorhanden sind, zu der Anzahl Ionen, die darin wären, wenn der Elektrolyt vollkommen in einfache elektrolytische Molekeln gespalten wäre." (Es ist dies der nachher so berühmt gewordene elektrolytische Dissoziationsgrad.) In größeren Konzentrationen ist er kleiner als 1, um mit steigender Verdünnung bei allen Elektrolyten der Einheit sich zu nähern. Indem der Autor von der Clausius-Williamsonschen Hypothese über den Zerfall einer elektrolytischen Molekel in die frei beweglichen Ionen — auch wenn kein Strom durch die Lösung fließt — ausgeht, gelangt er zu folgendem Satz: „In einem Elektrolyten finden beständig Kreisströme statt." Zwischen der Spaltung in Ionen und der chemischen Umsetzung besteht nun ein Zusammenhang: „Jeder Körper, der durch doppelte Umsetzung chemisch auf einen Elektrolyten einwirkt, so daß die Ionen des letzteren voneinander getrennt werden, ist ebenso wie die Produkte der Umsetzung selbst ein Elektrolyt." Demnach sind Wasser, Alkohole, Phenole, Aldehyde u. s. w. Elektrolyte und Stromleiter. Des weiteren wird die Beziehung zwischen Leitvermögen und chemischer Stärke der Säuren und Basen abgeleitet: „Eine Säure ist um so stärker, je größer ihr Aktivitätskoeffizient (molekulares Leitvermögen) ist. Dieser Satz gilt auch für Basen." Eine Prüfung dieses wichtigen Satzes an der Hand der Messungen Thomsens über die „Avidität" sowie der Affinitätsmessungen W. Ostwalds und Leitfähigkeitsdaten F. Kohlrauschs ergibt im allgemeinen eine Bestätigung desselben. Von den weiteren bemerkenswerten Anwendungen der neuen Theorie auf die Gesetze der chemischen Verwandtschaft müssen wir hier absehen. — Dies ist in großen Zügen der Inhalt der Untersuchungen von Sv. Arrhenius, welche durch Drucklegung um die Mitte des Jahres 1884 allgemein bekannt gemacht wurden.

Am 14. Oktober 1885 legte J. H. van't Hoff der Schwedischen Akademie der Wissenschaften in französischer Sprache drei Abhand-

lungen [1]) vor, betitelt: 1. „Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts", 2. „Eine allgemeine Eigenschaft der verdünnten Materie", 3. „Elektrische Bedingungen des chemischen Gleichgewichts" [2]). Die beiden ersten sind es, welche in der Entwicklungsgeschichte der Lösungen einen bleibenden Platz einnehmen werden. Sein neuer Grundsatz für die Theorie der Lösungen lautet: „Der osmotische Druck einer Lösung entspricht dem Druck, welchen die gelöste Substanz bei gleicher Molekularbeschaffenheit als Gas oder Dampf in gleichem Volumen und bei derselben Temperatur ausüben würde." Indem er die Eigenschaften der verdünnten Materie zwecks Erforschung der das chemische Gleichgewicht beherrschenden Gesetze untersucht, ist er — nach seinen eigenen Worten — „von der fast absoluten Identität überrascht worden, welche die Lösungen und die Gase in genügend verdünntem Zustande in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen". An der Hand der Versuche von W. Pfeffer (1877), welche dieser mit Hilfe der halbdurchlässigen Wände M. Traubes zwecks direkter Messung der osmotischen Drucke ausgeführt hatte, bewies van't Hoff die Gültigkeit der Gesetze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro für gelöste Stoffe; von Avogadros Satz für Lösungen spricht er allerdings, und vorsichtigerweise, als von einer „propriété curieuse de la matière diluée". Die allgemeine Gasgleichung erhält für Lösungen die Form $P.V = iRT$, wo $R = 845$, also gleich der Konstante für Gase, und i eine Größe bedeutet, welche „wenig von der Einheit abweicht" und von der Natur des Lösungsmittels und gelösten Stoffes abhängt. Der Koeffizient i wird aus der Verminderung Δ des Dampfdrucks berechnet, indem sich ergibt: $i = 5{,}6\, m\Delta$ (m bedeutet das Molekulargewicht); alsdann wird i durch den osmotischen Druck ausgewertet, endlich ist i aus den molekularen Gefrierpunktserniedrigungen Δt zu finden, und zwar $i = \frac{\Delta t}{18{,}5}$. Die Prüfung dieser thermodynamisch, durch umkehrbare Kreisprozesse abgeleiteten Beziehungen geschieht mit Hilfe der Daten von Raoult, Wüllner, de Vries und Donders (isotonische Koeffizienten), wobei eine befriedigende Uebereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden gefundenen i-Werte resultiert. — Alsdann

[1]) Erschienen: Archiv. neerland. Tome XX, 239—302 [1885]; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, Tome IV, 424 [1885]; K. Sv. Vetensk.-Ak. Handl. Bandet **21**, Nr. 17 [1886].

[2]) Vergl. Ostwalds Klassiker Nr. **110** (übers. von G. Bredig), S. 1—105.

leitet van't Hoff die Gesetze der Löslichkeit C ab, indem die entsprechende Gleichung gegeben wird.

In derselben wird die Löslichkeit C bei der Temperatur T mit der latenten Lösungswärme q verknüpft und zugleich eine Erledigung des vor hundert Jahren von Lavoisier gestellten Problems erreicht. Schließlich entwickelt van't Hoff noch eine weitere berühmte Wechselbeziehung, welche uns die Vorausberechnung der von Raoult empirisch entdeckten molekularen Gefrierpunktserniedrigung t aus der absoluten Schmelztemperatur T und der latenten Schmelzwärme W gestattet:

$$\text{I.}\quad \frac{d\,lC}{dT} = \frac{q}{2iT^2}. \qquad \text{II.}\quad t = \frac{0{,}01976\,T^2}{W}.$$

Auch die Prüfung dieser Gleichungen ergibt deren Bestätigung; die berechneten Lösungswärmen q sind dem Vorzeichen und der Größe nach zusammenfallend mit den direkt kalorimetrisch bekannt gewordenen; für die Prüfung von t dienen die von Raoult an 5 Lösungsmitteln empirisch gefundenen Werte, — umgekehrt dient ihm die von Raoult für Aethylendibromid ermittelte molekulare Gefrierpunktserniedrigung zur Berechnung der latenten Schmelzwärme W, indem für diese der Wert W = 13,2 aus der obigen Gleichung resultiert. Die Bestätigung auch dieses Ergebnisses erfolgt durch die direkte kalorimetrische Untersuchung von Pettersson[1]), welcher W = 12,9 bis 13,1 findet und dazu schreibt: „Die Wärmequantität, welche beim Erstarren abgegeben wurde, obgleich nicht ganz die Zahl 13,2 erreichend, ist jedoch so nahe liegend, daß Sie es kaum besser von einer solchen Substanz wie diesem Bromid erwarten können." —

Diese klassischen Untersuchungen van't Hoffs waren seit Ende des Jahres 1885 der Allgemeinheit zugänglich. Fragen wir nun: Welche Wirkung übten beide Theorien auf die Zeitgenossen aus?

Es ist eigenartig, daß gerade die Schwedische Akademie der Wissenschaften die ruhmvolle Rolle der Uebermittlerin auch für die beiden umstürzlerischen Theorien spielt. War es zu Anfang des

[1]) Dieses hochverdienten Forschers — Prof. Sven Otto Pettersson — ist besonders zu gedenken, wenn wir die Lebenslinien der modernen Lösungstheorien zeichnen wollen. Er war es, auf dessen Anregung und Zuspruch Arrhenius 1883 den zweiten Teil seiner Untersuchungen (die Theorie der Elektrolyse) umarbeitete, erweiterte und veröffentlichte; er war es, der durch die experimentelle Bestimmung der Schmelzwärme des Aethylenbromids van't Hoff (nach dessen eigenen Worten) ermöglichte, „noch einen Schritt weiter in der angegebenen Richtung zu tun".

19. Jahrhunderts Berzelius, welcher der Chemie neue Bahnen wies, durch die chemischen Formeln ein neues unschätzbares Ausdrucksmittel verlieh und die Elektrizität als die Grundbedingung für das Zustandekommen chemischer Verbindungen einführte, so war es gegen Ende desselben Jahrhunderts wiederum ein schwedischer Meister, war es Sv. Arrhenius, welcher der Chemie einen neuen Stempel aufdrückte und die Ionen als die hauptsächlich wirksamen Bestandteile chemischer Reaktionen kennen lehrte. Hatte einst Boerhave die chemische Lösungstheorie begründet, so war es anderthalb Jahrhunderte später wiederum ein holländischer Reformator der Chemie, J. H. van't Hoff, welcher eine physikalische Lösungstheorie schaffen sollte.

Rücksichten auf die gewohnten Anschauungen der Chemiker veranlassen Arrhenius, seine Grundidee von dem Zerfall der leitenden Salzmolekeln in Ionen möglichst wenig hervortreten zu lassen und nur in unbestimmter Weise von „aktiven" neben „inaktiven" Salzmolekeln zu reden. Das Resultat war nach Arrhenius' eigenen Worten das folgende: „Dadurch wurde die vollständige Durchführung der Dissoziationstheorie um drei Jahre aufgehalten." —

Tatsächlich war es nur W. Ostwald, welcher sogleich nach dem Bekanntwerden der Arrheniusschen Untersuchungen (Juni 1884) deren ganze Bedeutung erkannte und verkündete: sie berührten sich derart eng mit seinen eigenen Forschungen und seinen Vorstellungen über die Reaktionsgeschwindigkeit, daß sie naturgemäß bei Ostwald Interesse und Verständnis auslösten. Der Transport der Elektrizität wird von den Ionen besorgt, das Leitvermögen hängt von der Geschwindigkeit dieses Transportes ab, diese wiederum nach Clausius wesentlich von der Fähigkeit der Elektrolyte, ihre Ionen auszutauschen. „Von dieser Fähigkeit wird nun auch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen bedingt . . ., es liegt somit der Schluß nahe, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten dem elektrischen Leitungsvermögen der Säuren proportional sind." Unabhängig von Arrhenius hatte Ostwald diese Anschauungen herausgearbeitet und zum Vergleich der relativen Stärken von Säuren, wie er sie nach seiner Inversionsmethode und bei der Katalyse des Methylazetats früher erhalten, auch Leitfähigkeitsmessungen in Gang gebracht. In diesen Ideen- und Arbeitskreis treten nun plötzlich die verwandten und weit ausführlicheren Entwicklungen von Arrhenius hinein. Ostwald erklärt ohne Bedenken, daß die letzteren „zu dem Bedeutendsten gehören, was auf dem Gebiet der Verwandtschaftslehre publiziert worden ist", und daß Arrhenius „nicht nur die Priorität der Publikation,

sondern auch die der Idee" zukommt. An 34 Säuren vermag nun Ostwald bereits im Juli 1884 die Uebereinstimmung der Geschwindigkeitsgrößen nach den drei Methoden nachzuweisen und damit die erste bedeutende Bestätigung der Arrheniusschen Lehre zu erbringen[1]). Doch blieb diese für etliche Jahre so ziemlich die einzige. Als Armstrong 1886 seine eigene Theorie der elektrolytischen Dissoziation aufstellt, da gedenkt er nebenbei auch der Arbeiten von Arrhenius, die er nicht selbst gelesen hat: „Although aware of his work from Ostwald's reference to it, I was unable to study his memoir until after this paper had been elaborated. Ostwald's quotations, morever, did not enable me to realise the importance which Arrhenius attaches to the occurence of molecular simplification and changes in composition on dilution" [2]).

Im allgemeinen muß man leider konstatieren, daß die Arrheniussche Theorie bei ihrem Erscheinen weder ein Aufsehen erregte, noch bei den Zeitgenossen — Ostwald bildet eine Ausnahme — ihrer Bedeutung nach erfaßt und einer experimentellen Würdigung unterworfen wurde. Das gleiche Los war auch der osmotischen Lösungstheorie von van't Hoff beschieden. Um auf weite Kreise zu wirken, bedarf eine neue wissenschaftliche Wahrheit gleichsam eines Resonanzbodens; sie muß zu einer geeigneten Zeit und in günstiger Gestalt erscheinen, muß „nützlich" sein und begeisterte Jünger finden. Zu damaliger Zeit lag die Mehrzahl der führenden Chemiker dem Studium der organischen Chemie ob. Physikalisch-chemische Probleme fanden daher nur wenig und bei wenigen Beachtung und Verständnis. Die mathematische Ausdrucksweise und die thermodynamischen Beweismittel schreckten ohne weiteres die große Schar der Chemiker ab; der Veröffentlichungsort und die Sprache der Abhandlungen boten ebenfalls ein äußeres Hemmnis für eine eingehendere Kenntnisnahme derselben dar. Die Schule, die „auf des Meisters Worte schwört", die für Inhalt und Bedeutung der Abhandlungen eingetreten wäre und durch zahlreiche Publikationen und Experimentalarbeiten die Fruchtbarkeit derselben veranschaulicht hätte, eine solche Schule, wie überhaupt eine Schule für physikalische Chemie fehlte damals.

Da ist es eigentlich wiederum nur W. Ostwald, welcher in dem 1887 veröffentlichten zweiten Band seines „Lehrbuches der all-

[1]) W. Ostwald, Journ. prakt. Chem. (2) **30**, 93 [Juli 1884]; s. a. Ibid. 225 [1884]; **32**, 300 [1885].

[2]) Armstrong, Proc. Roy. Soc. **40**, 278, Fußnote [1886].

gemeinen Chemie" eine, wenn auch kritische „Würdigung der osmotischen Lösungstheorie" gibt und zur weiteren Verbreitung derselben mithilft. Nachdem er van't Hoffs „Etudes de dynamique chimique" besprochen, sagt er: „In höherem Maße als das genannte Werk wird die Kritik von einer neueren Abhandlung desselben Autors herausgefordert, in welcher derselbe sich bemüht, für Lösungen das Statthaben von Gesetzen nachzuweisen, welche den Gasgesetzen von Boyle und Gay-Lussac analog sind. Durch die Einführung origineller Kreisprozesse mit Hilfe von ‚halb-durchdringlichen' Scheidewänden erlangt er Formeln, welche den genannten entsprechen, wobei freilich die experimentellen Grundlagen, auf welche die Entwicklungen gestützt werden, keineswegs breit und fest genug sind, um den aufgeführten Bau sicher zu tragen. An Ideenreichtum steht es dem erstgenannten Werke nicht nach" [1]).

Rekapitulieren wir kurz. Seit der ersten Hälfte des Jahres 1884 harrt die Arrheniussche Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit ihrer Diskussion und Anwendung. Die „aktiven" stromleitenden Molekeln finden nicht ihre Deutung. Seit Ende 1885 bedarf der von van't Hoff in seiner osmotischen Theorie für wässerige Salzlösungen eingeführte Koeffizient i ($PV = iRT$) einer Aufklärung. Die ursächliche Verknüpfung beider Probleme findet noch nicht statt. Erst das Frühjahr 1887 schafft eine Wandlung: von Graz aus (während seiner Studien bei Boltzmann) spricht zuerst Arrhenius aus, daß in Wasser „die Salze teilweise aus aktiven (d. h. in Ionen gespaltenen) Molekülen" bestehen [2]). In einem Briefe an van't Hoff [3]) weist er bereits auf den Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Abweichung vom van't Hoffschen Gesetze hin, indem „die Abweichung vom Avogadroschen Satz aus der Leitungsfähigkeit berechenbar ist"; in einem ebenfalls im Frühjahr 1887 an Oliver Lodge als Schriftführer des Electrolysis-Comittee gerichteten Schreiben gibt Arrhenius die nach der osmotischen Methode und aus der Leitfähigkeit berechneten i-Werte, und erweist ihre Uebereinstimmung und damit die Grundannahme von der Existenz freier Ionen. Er schließt in richtiger Vorahnung: „Von chemischer Seite werden wahrscheinlich Einwendungen erhoben werden, doch sind diese, soweit ich sie

[1]) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. II, S. 613 [1886 bis 1887].

[2]) Vergl. Zeitschr. phys. Chem. **1**, 297 f. [20. April 1887]; s. a. W. Ostwald, Arrhenius-Jubelband (Zeitschr. phys. Chem. **69**) S. X, 1909.

[3]) Zeitschr. phys. Chem. **1**, 501 [188].

kenne, nicht besonders gefährlich." Im Juni 1887 [1]) erfolgt die Veröffentlichung dieser neuen Theorie (in schwedischer Sprache), im November 1887 [2]) schließt sich daran die Erklärung der „additiven Eigenschaften verdünnter Salzlösungen" [2]), — zusammenfassend erfolgt zugleich die Veröffentlichung der Abhandlung: „Ueber die Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe" [3]) im ersten Bande der von W. Ostwald begründeten Zeitschrift für physikalische Chemie. In derselben hatte kurz vorher [4]) auch J. H. van't Hoff eine zusammenfassende Darstellung seiner osmotischen Lösungstheorie gegeben, unter dem Titel: „Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen", in welcher er bereits die ihm brieflich von Arrhenius übermittelte Ansicht von dem Zusammenhange zwischen i und dem Dissoziationsgrade der Salze als ein Beweismittel für seine Theorie anführt. Zur selben Zeit gelangt auch ganz unabhängig M. Planck [5]) unter Anwendung der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie zu einer Theorie der Lösungen, welche sich mit der osmotischen Theorie von van't Hoff vielfach deckt, daher diese bestätigt. Andererseits erbringt W. Ostwald einen glänzenden Beweis für die Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius, indem er sein bekanntes „Verdünnungsgesetz" entdeckt und derart an Hunderten von wässerigen Säurelösungen die Gültigkeit der osmotischen Gesetze für die freien Ionen nachweist [6]). Von der Annahme ausgehend, daß Elektrolyte in wässeriger Lösung teilweise dissoziiert sind, gelangt gleichzeitig auch M. Planck [7]) zu einer Formel, welche im wesentlichen mit dieser Ostwaldschen übereinstimmt. In kürzester Frist erfolgen demnach derart schlagende Bestätigungen dieser beiden Theorien der Lösungen, daß man sie keineswegs mehr übersehen darf. Es setzt nun eine allseitige Prüfung derselben ein. Die äußeren Umstände für eine solche umfangreiche experimentelle Prüfung gestalten sich überaus günstig. In der Person W. Ostwalds finden beide Theorien einen Vertreter und Erweiterer,

[1]) Arrhenius, Försök att beräkna dissociationen, Öfversigt d. Stockh. Akad. Nr. 6, S. 404—414 [1887].

[2]) Arrhenius, Öfversigt, Nr. 9, S. 561—575 [1887].

[3]) Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. **1**, 631—648 [1887].

[4]) J. H. van't Hoff, Zeitschr. phys. Chem. **1**, 481—508 [1887].

[5]) Planck, Wied. Ann. **32**, 499 [1887]; Zeitschr. phys. Chem. **1**, 577 [1887]; **2**, 343 [1888].

[6]) W. Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 36, 270 [1888]; **3**, 170, 241, 369 [1889].

[7]) Planck, Wied. Ann. **34**, 139 [1888].

der mit Begeisterung und Energie, die sich seiner neuerrichteten Schule für physikalische Chemie an der Leipziger Universität mitteilt, einen Baustein nach dem andern herbeischafft, um die neue Lehre gegen mißverstandene Bekämpfung zu schützen und die Ueberfülle neu sich ergebender Probleme experimentell zu lösen. Die von Ostwald und van't Hoff gemeinsam herausgegebene „Zeitschrift für physikalische Chemie" birgt seit ihrem I. Bande (1887) fortlaufend all jene Streitschriften und Experimentalforschungen, die binnen wenigen Jahren die osmotische Lösungstheorie und die Theorie der elektrolytischen Dissoziation zum Siege geführt haben. —

Wir müssen uns versagen, weitere Einzelheiten hier anzuführen. Nicht unterlassen dürfen wir aber, einige Namen zu nennen, welche mit dem siegreichen Kampfe dauernd verknüpft sind: W. Nernst (Theorie der Diffusion der Elektrolyte [1888], Theorie der galvanischen Ketten und Lösungstension [1889], Theorie für die gleichzeitige Löslichkeit von Salzen [1889], Dielektrizitätskonstante und Dissoziationsvermögen [1893] u. s. w.), ferner Le Blanc, G. Bredig, H. Jahn, J. J. van Laar, R. Luther, A. A. Noyes, Jam. Walker u. a.

Schon 1891 konnte W. Ostwald in der Neuauflage seines „Lehrbuches der allgemeinen Chemie" [1]) beide modernen Lösungstheorien in ihren Erfolgen darstellen. Schon 1894 wagte er, die elektrolytische Dissoziationstheorie als feststehende Lehre zu einer Reform der analytitchen Chemie zu verwenden, indem er sein Werk: „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie" schuf. Und 1895 schloß er sein großes Werk „Elektrochemie" ab, in welchem er begeistert ihre „Geschichte und Lehre" schildert.

Arrhenius selbst hat seine Theorie in dem „Lehrbuch der Elektrochemie" (1901), sowie in seinem Werk „Theorien der Chemie" [2]) eingehend dargelegt. Eine Schar [3]) von vorzüglichen Lehrbüchern und Monographien über die Elektrochemie und die Theorie der elektrolytischen Dissoziation bildet weitere Beweise für die Bedeutung derselben und für das gespannte Interesse, welches man diesen neuen Zweigen am Baume der Erkenntnis darbringt. Die osmotische Lösungs-

[1]) Bd. I, 1891; Bd. II, 1. Teil, 1893.

[2]) 2. Aufl., 1909.

[3]) Vergl. z. B. M. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, 4. Aufl., 1906. — Lüpke-Bose, Grundzüge der Elektrochemie, 1907. — H. Jahn, Grundriß der Elektrochemie, 1905. — J. J. van Laar, Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie, 1907. — R. Abegg, Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Diese Sammlung 8, 1903. — W. Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., 1909.

theorie hat in J. H. van't Hoff selbst einen objektiven Schilderer gefunden, sowohl in dem reizvollen Vortrag: „Wie entstand die Lösungstheorie“ [1]), als auch in der Monographie: „Theorie der Lösungen“ [2]), als auch in seinen „Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie“ und in seinen „Acht Vorträgen über physikalische Chemie“ (1902).

Es ist wirklich erstaunlich, zu verfolgen, welche faszinierende und befruchtende Macht den beiden modernen Lösungstheorien innewohnt. Die eine Zeitschrift für physikalische Chemie (die gegenwärtig den 72. Band überschritten hat) erwies sich als nicht ausreichend für den Reichtum an Untersuchungen; es entstand durch Bancroft und Trevor das amerikanische „Journal of Physical Chemistry“ (seit 1896); Ph. A. Guye schloß 1903 das französische „Journal de Chimie Physique“ an. Speziell die Elektrochemie erhält einen Konzentrationspunkt in der durch W. Ostwald 1894 gegründeten „Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft“, welche die Interessen der Theoretiker und Praktiker verknüpfen und fördern soll, — seit 1894 erscheint als Organ dieser Gesellschaft (1902 in Bunsen-Gesellschaft umbenannt) die Zeitschrift für Elektrochemie. Gleichzeitig erscheint seit 1894 das „Jahrbuch der Elektrochemie“ (begründet durch W. Nernst und W. Borchers, seit 1902 fortgeführt von H. Danneel). In Amerika ersteht 1902 die American Electrochemical Society, welche ihre Transactions herausgibt. Englands Physiko- und Elektrochemiker begründen (1903) die Faraday Society und geben die Transactions derselben heraus.

Beide Theorien bilden das Kristallisationszentrum für die moderne physikalische Chemie; diese ersteht als eine neue wissenschaftliche Disziplin mit selbständigen Lehrstühlen und Unterrichtslaboratorien. Die moderne physikalische Chemie vollführt nun eine Umwälzung nicht nur in den Methoden und Resultaten der Chemie, sie übt auch eine erzieherische Wirkung auf die Chemiker selbst aus: sie liefert neue Denkmittel und eine mathematische Ausdrucksweise, indem sie erkennen lehrt, daß nach R. Bunsens Worten „ein Chemiker, der kein Physiker ist, gar nichts ist“, und daß dem Chemiker die Hilfe der höheren Analysis ebenso notwendig ist, wie die Methoden der chemischen Analyse.

Die analytische Chemie erfährt ihre fundamentale Umgestaltung durch W. Ostwalds Werk: „Die wissenschaftlichen Grundlagen der

[1]) Berl. Ber. **27**, 6 [1891].

[2]) Diese Sammlung Bd. **5**, 1900.

analytischen Chemie“ [1]). Von der Fruchtbarkeit gerade der Theorie der elektrolytischen Dissoziation auf dem Gebiete der analytischen Chemie legt ein weiteres Zeugnis ab das Werk R. Abeggs und W. Herz': „Chemisches Praktikum“ (1900, 1904), sowie das ausführliche Lehrbuch W. Böttgers: „Qualitative Analyse vom Standpunkte der Ionenlehre“ (1908). Die Lehre von der chemischen Valenz, von den Molekular- und komplexen Verbindungen, sowie vom Lösungsvorgang erhält durch R. Abeggs Theorie von der Elektroaffinität (1904) eine eigenartige Beleuchtung und experimentelle Förderung. Die ganze anorganische Chemie repräsentiert sich in einem neuen Gewande und eröffnet zahlreiche neue Probleme, seitdem sie in Abeggs mehrbändigem „Handbuch der anorganischen Chemie“ (seit 1905) mit den Hilfsmitteln der physikalisch-chemischen Forschung durchleuchtet worden ist.

Ein weiteres großes Anwendungsgebiet der modernen physikalischen Chemie bietet die Industrie [2]) dar. Schon J. H. van't Hoff selbst zeigte in seinen „Acht Vorträgen etc.“ die Hauptzweige, so insbesondere die Lehre von den Katalysatoren [3]), welche durch Ostwald neu belebt und geklärt wurde, von der Metallurgie und den Legierungen [4]), von der Staßfurter Salzindustrie. Man vergleiche auch van't Hoffs Vortrag über „Zinn, Gips und Stahl vom physikalisch-chemischen Standpunkt“ (1901), sowie sein Werk „Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen“ (1905,9). — Mineralogie und Geologie erhalten hier neue Richtlinien von der physikalischen Chemie. Daß gerade die Forschungsmethoden der Mineralogie und Petrographie eine tiefe Beeinflussung von seiten der modernen physikalischen Chemie erfahren sollen und bereits erfahren haben, tritt uns in dem Werke C. Dölters „Physikalisch-chemische Mineralogie“ (1905) entgegen.

Die moderne physikalische Chemie erobert sich aber auch die medizinischen Wissenschaften. Wir erinnern an H. J. Hamburgers dreibändiges Werk „Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften“ (1902—1904), an R. Höbers „Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe“ (2. Aufl. 1906), an A. v. Korányi-

[1]) 1. Aufl., 1894; 4. Aufl., 1904.

[2]) Vergl. auch H. v. Jüptner, Lehrbuch der physikalischen Chemie für technische Chemiker, 1903—1905, und Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien Bd. I—III, 1905—1907. — Kurt Arndt, Technische Anwendungen der physikalischen Chemie, Berlin 1907.

[3]) Vergl. W. Herz, Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe. Diese Sammlung **11**, 1906.

[4]) R. Schenck, Physikalische Chemie der Metalle, 1908. Vergl. insbesondere die mustergültigen Untersuchungen von Le Chatelier, N. Kurnakow, G. Tammann.

Richters Lehrbuch „Physikalische Chemie und Medizin“ (2 Bände, 1907—1908). Meister Arrhenius zeigt die Anwendungen der physikalischen Chemie auf die Lehre von den physiologischen Antikörpern und schafft sein Werk „Immunochemie“ (1907). — So sehen wir, wie auch die Physiologie, Pathologie, Biologie, kurz: die medizinischen Wissenschaften sich mit den Lehren der modernen physikalischen Chemie verknüpfen. Selbst das ehrwürdige Problem der Befruchtung wird „aus dem Reiche der Morphologie in das der physikalischen Chemie“ versetzt, seitdem Jacques Loeb seine bahnbrechenden Entdeckungen (seit 1899) gemacht und seine „Untersuchungen über künstliche Parthenogenese“ (1906) veröffentlicht hat. Die Anwendungen der physikalischen Chemie sind damit nur unvollkommen geschildert; man vergleiche nur das von G. Bredig in vielen Bänden herausgegebene „Handbuch der angewandten physikalischen Chemie“, um zu erkennen, welch eine enorme belebende Kraft von den beiden modernen Theorien der Lösung ausgeht. — In welchem Maße die Physik selbst die beiden Lösungstheorien beachtet und verarbeitet, tritt anschaulich aus den klassischen Lehr- und Handbüchern von D. Chwolson (seit 1902) und A. Winkelmann (1905/6) hervor.

X. Kapitel.

Sogenannte indifferente Lösungsmittel. Nichtwässerige Lösungen. Solvatation. Schluß.

Wir sahen oben, wie im ersten Viertel des 19. Jahrhunderts aus der großen Zahl der einst so benannten „Lösungsmittel“ diejenigen ausgeschieden wurden, welche eine sichtbare, tiefgehende Veränderung des gelösten Stoffes bewirkten, so z. B. die sauren (Salpetersäure, Schwefelsäure, Scheidewasser, Essigsäure) und die alkalischen Solventien. Das Wasser, der Alkohol und Aether, die Oele und ähnliches blieben als zu einer Kategorie von Lösungsmitteln gehörig und den gelösten Stoff nicht verändernd, d. h. als praktisch indifferente Solventien nach. Dieses war eine erstmalige Umgruppierung der „Lösungsmittel“. Als es sich aber zeigte, daß das Wasser mit verschiedenen Stoffen sich vereinigen, kristallinische, sowie flüssige Hydrate bilden und auch wirkliche Zersetzungen (hydrolytische Spaltungen) gewisser Salze herbeiführen kann, da mußte auch dem Wasser als Lösungsmittel eine gelegentlich stark aktive Rolle zugesprochen werden. Zudem unterschied es sich noch wesentlich von den übriggebliebenen organischen Lösungsmitteln durch sein sehr

ausgeprägtes Lösungsvermögen den anorganischen Körpern gegenüber. Damit vollzog sich allmählich eine neue Teilung der Solventien: einerseits das Wasser, anderseits die übrigen sogen. indifferenten Medien.

Doch schon 1815 hatten Bucholz und Meißner beobachtet, daß Alkohol mit salpetersaurem Strontium eine kristallinische Verbindung gibt, daß „auch der Alkohol gleichsam die Stelle des Kristallwassers in einem Salze vertreten könne“ [1]). Alsdann entdeckte Graham [2]) (1828) diese kristallinischen, den Hydraten analogen Alkoholate wieder, namentlich an verschiedenen Chlormetallen. Dumas [3]) und Péligot (1835) wiesen ihrerseits für das von ihnen rein dargestellte Solvens Methylalkohol nach, daß auch dieses mit Chlorcalcium und mit Aetzbaryt feste Verbindungen eingeht. Es näherten sich daher die nach dem Wassertypus gebauten Alkohole auch hinsichtlich ihres Verhaltens als Lösungsmittel dem Wasser selbst: auch sie vermochten noch zahlreiche anorganische Körper zu lösen und mit gewissen Salzen und Metalloxyden Kristallalkoholate zu bilden. Doch fand dies keine verdiente Beachtung. Währenddessen wuchs auf der anderen Seite die Zahl der indifferenten organischen Solventien immer mehr, indem die organische synthetische Chemie immer neue Körperklassen erschloß und die Darstellung neuer reiner Flüssigkeiten lehrte. So die Aether und Ester, die Kohlenwasserstoffe, vornehmlich der aromatischen Reihe, die Amido- und Nitrokörper aus der Benzolreihe u. s. w. Sie besaßen anorganischen Salzen gegenüber ein überaus geringes Lösungsvermögen, dagegen lösten sie die in Wasser unlöslichen organischen Stoffe (z. B. die Benzolderivate, Terpene, Kampfer, Harze, Ester) meist sehr ergiebig und ohne Veränderung auf, wurden daher zu deren Extraktion, Scheidung und Reinigung benutzt. Es ergaben sich daher erfahrungsgemäß zwei verschiedene Gruppen von Lösungsmitteln; erstens: das Wasser und die niederen Alkohole (Methyl- und Aethylalkohol) — vornehmlich aber das Wasser —, welche als Lösungsmittel der anorganischen Salze, Säuren und Basen im Gebrauch waren, zweitens: die organischen, sogen. indifferenten Lösungsmittel (zusammengesetzte Aether, Ester, Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe und ähnliche), in denen jene anorganischen Stoffe praktisch unlöslich, dagegen die organischen, kohlenstoffreichen Verbindungen leicht löslich waren.

[1]) Bucholz u. Meißner, Schweiggers Journ. d. Chem. u. Phys. **13**, 19 [1815].

[2]) Graham, Phil. Mag. **4**, 265, 331 [1828]; Schweiggers Jahrb. d. Chem. u. Phys. **55**, 180 [1829].

[3]) Dumas u. Péligot, Ann. d. Chem. u. Pharm. **15**, 1—60.

Wir hatten bereits gezeigt, wie der breite Strom physikalisch-chemischer Untersuchungen gerade an wässerigen Salzlösungen seinen Ausgang nahm, wie diese letzteren daher das bevorzugte Versuchsmaterial abgaben, um das Verhalten der Stoffe in gelöster Form zu studieren. Gab doch das Wasser feste und flüssige Hydrate als Reaktionsprodukte zwischen dem gelösten Stoff und dem Wasser als Solvens; bewirkte doch das Wasser hydrolytische Spaltungen gewisser Salze; war es doch die unerläßliche Bedingung für das Eintreten gewisser chemischer Reaktionen: wasserfreie Säuren und Alkalien entwickeln ihre charakteristischen Eigenschaften auf Indikatoren und Salze vornehmlich in Gegenwart von Wasser. Das Wasser war also ein unerläßliches und zugleich besonders wirksames Solvens. Die Prozesse der analytischen Praxis und der chemischen Industrie waren unter der Mitwirkung des Wassers aufgebaut. Dem Wasser, bezw. den wässerigen Lösungen mußten daher auch in bevorzugter Weise alle jene physikalisch-chemischen Untersuchungen gewidmet werden. Zudem war es das am leichtesten zugängliche und rein erhältliche Lösungsmittel. So sehen wir, wie die Löslichkeits- und Dichtemessungen, die Studien über Elektrolyse (von Grotthuß, Berzelius, Faraday, Hittorf herab zu Kohlrausch, Ostwald, Arrhenius); die thermochemischen Forschungen eines Heß, Jul. Thomsen, Berthelot; die Untersuchungen über Dialyse, Osmose, Diffusion durch Graham, Fick, M. Traube, Pfeffer, de Vries und Donders; die Dampfdruckmessungen durch Faraday, Griffiths, Legrand, v. Babo, Wüllner und Tammann; die Erforschung des Gefrierens der Lösungen durch Rüdorff, de Coppet — kurz, alle jene grundlegenden Untersuchungen, die als Vorarbeiten zu unserer modernen physikalischen Chemie, seit dem Beginn des 19. Jahrhunderts bis herab in die achtziger Jahre ausgeführt worden sind, fast durchweg wässerige Lösungen von Salzen, Säuren und Basen betreffen.

Im Gegensatz zum Wasser spielten die anderen, vornehmlich organischen Solventien nur eine untergeordnete Rolle; für sie bildete sich der Begriff der indifferenten Lösungsmittel heraus. Wohl hatten schon Berthelot und Péan de St.-Gilles (1862) in ihrer großen Arbeit „Recherches sur les affinités. De la formation et de la décomposition des éthers“ nachgewiesen, daß z. B. zwei solcher indifferenten Solventien — Benzol und Aether — sehr erheblich auf die Geschwindigkeit der Esterbildung einwirken. Sie sagen: „Ceci montre que chaque dissolvant joue un rôle spécial pour modifier la réaction qui s'exerce dans son sein et à laquelle il ne concourt pas

par ses élements . . . la réaction est entravée et ralentie par l'emploi des dissolvants neutres étrangers à la réaction."

Ein neuer Beweis gegen die indifferente Natur derartiger Solventien erstand in den thermochemischen Versuchen von Bussy und Buignet (1864), welche dartaten, daß beim Mischen solcher indifferenter Medien miteinander erhebliche Wärmetönungen, und zwar Wärmeentwicklung — neben Wärmeaufnahme in anderen Fällen — auftreten, so z. B. beim Mischen von Aether und Chloroform eine Erwärmung von 14,4° C. Erwähnt sei auch, daß schon Lewy (1845) und Nicklès (1861) kristallinische Molekularverbindungen des Aethers mit anorganischen Körpern entdeckt hatten.

Neben dem Lösungsmittel par excellence, dem Wasser, waren also nach und nach organische Medien: absoluter Alkohol, Holzgeist, Amylalkohol, Aether, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, gewisse Ester u. a. in Gebrauch gekommen. Sie mußten mitberücksichtigt werden. Meist blieben sie aber beiseite liegen.

Als eine hübsche Illustration der Widersprüche und Meinungen über diese indifferenten Lösungsmittel, wie sie um 1873 bestanden, können folgende Aeußerungen von A. C. Oudemans jr.[1]) in seiner Untersuchung „über den Einfluß inactiver Lösungsmittel auf das specifische Drehungsvermögen activer Substanzen" dienen. Nachdem er der von Biot entdeckten Einflüsse der Temperatur und Konzentration Erwähnung getan, sagt er: „Befremdend ist es aber, daß ein drittes, in gewisser Hinsicht viel wichtigeres Element bei dergleichen Untersuchungen fast gar nicht beachtet wird, nämlich die Natur des inactiven Lösungsmittels. In physikalischen Handbüchern wird des Einflusses, welcher durch die Natur des Lösungsmittels ausgeübt wird, oft nicht einmal mit einem Wort Erwähnung gethan und in chemischen Abhandlungen über diesen Gegenstand geht man gewöhnlich stillschweigend von der Voraussetzung aus, daß das Lösungsmittel keinen speciellen Einfluß ausübt, wenn die active Substanz dadurch keine chemische Veränderung erleidet." „Beim Beginn meiner Arbeiten war auch ich der Meinung, daß die Wahl des Lösungsmittels . . . gleichgültig sei, vorausgesetzt, daß es sich optisch inactiv und chemisch indifferent verhalte. Ich fand jedoch zufällig, daß wenn man . . . das Wasser durch Alkohol ersetzt, das specifische Drehungsvermögen . . . sehr merkbar modificiert ist." Dies veranlaßt ihn zu

[1]) Oudemans jr., Lieb. Ann. **166**, 65 ff. [1873].

einer Reihe von Versuchen mit verschiedenen optisch aktiven Substanzen (Rohrzucker, Kubebenöl, Cinchonin und dessen Salzen, Brucin, Podokarpinsäure und Na-Salz, Phloridzin), und er findet ganz allgemein, daß sie meist ein verschiedenes Drehungsvermögen zeigen, je nachdem sie in Wasser, wässerigem und absolutem Alkohol, Holzgeist, Chloroform, Aether, Benzol oder in deren Gemengen gelöst sind. Indem er noch konstatiert, daß schon Biot diesen Einfluß der Natur des Solvens auf die Weinsäure an der Hand von Wasser, Methyl- und Aethylalkohol beobachtet hatte, schließt er, analog wie Biot, daß die indifferenten Lösungsmittel mit dem gelösten aktiven Stoff „gewisse molekulare Verbindungen" eingehen, also chemisch wirksam sind.

Der Umstand, daß die früheren Forscher — Chemiker, Physiker und Physiologen — teils aus Bequemlichkeitsgründen, teils geleitet durch Bedürfnisse mehr praktischer Natur fast nur Wasser als Lösungsmittel und salzartige Stoffe als Versuchsobjekte untersucht hatten, bewirkte jedoch nicht nur eine Vernachlässigung jener organischen Solventien, sondern bedingte auch eine Verzögerung in unseren Erkenntnissen hinsichtlich der fundamentalen Gesetzmäßigkeiten, welche für Lösungen überhaupt gelten. Gerade das bevorzugte Solvens Wasser weist Abweichungen und Unregelmäßigkeiten auf, welche die Auffindung der einfachen Gesetze verschleierten.

Eine Wandlung hierin wurde erst durch F. M. Raoult geschaffen. Als seine erste Tat müssen wir den Ersatz der Salze in den wässerigen Lösungen durch organische Stoffe bezeichnen; er studiert (1880) den Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Alkohol[1]) und findet gemäß der Berechnungsweise von Rüdorff ein Alkoholhydrat $C_2H_5OH + 2H_2O$; alsdann (1882) unterzieht er 29 weitere organische Körper in wässeriger Lösung einer kryoskopischen Messung und findet das Gesetz, daß molekulare Mengen all dieser verschieden gebauten Stoffe in 100 g Wasser gelöst den Gefrierpunkt um nahezu ein und dieselbe Größe erniedrigen: diese molekulare Erniedrigung beträgt 18,5 und gibt uns eine neue Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte[2]) in wässeriger Lösung. Nun geht er konsequent weiter und vollführt die nächste große Tat: er ersetzt das Wasser durch das Lösungsmittel Benzol[3]) und verwendet wieder-

[1]) F. M. Raoult, Compt. rend. **90**, 865 [1880].

[2]) Raoult, Compt. rend. **94**, 1517 [1882]; Ann. chim. phys. (5) **28**, 133 [1883].

[3]) Raoult, Compt. rend. **95**, 187, 1030 [1882]; Ann. chim. phys. (6) **2**, 66 [1884].

um jene organischen Stoffe als Versuchsobjekte, um zu prüfen, ob auch in Benzollösungen ein ähnliches kryoskopisches Gesetz sich bekundet. Seine Vermutung wird glänzend bestätigt, alle diese gelösten Körper weisen in Benzol ebenfalls eine konstante molekulare Erniedrigung = 50 auf. Er dehnt die Versuche auch auf andere organische Solventien aus (Essigsäure, Ameisensäure, Nitrobenzol und Aethylenbromid) und erhält überall einfache Gesetzmäßigkeiten. Von den Gefrierpunkten geht Raoult (1886) zu den Dampfdruckmessungen[1]) nichtwässeriger Lösungen über; nächst dem Aether untersucht er (1887) noch weitere 10 meist organische Solventien und entdeckt seine bekannten Gesetzmäßigkeiten; ganz allgemein zeigt sich, daß eine Molekel irgend eines nichtflüchtigen Stoffes, in 100 Molekeln eines flüchtigen Solvens gelöst, den Dampfdruck desselben um einen praktisch konstanten Bruchteil = 0,0105 vermindert[1]). Da in wässerigen Lösungen Salze und ihnen verwandte Stoffe Anomalien ergeben hatten, so unterwirft Raoult (1888) solche Stoffe in alkoholischen Lösungen einer Prüfung auf die Dampfdruckerniedrigung; er konstatiert, daß organische Salze sich vollkommen normal und den organischen Stoffen (z. B. Estern, Kohlenwasserstoffen) analog verhalten, also wiederum denselben Wert 0,0101 im Durchschnitt ergeben[2]). Dieses Ergebnis veranlaßt Ostwald zu folgender Bemerkung: „Der Referent möchte den daraus sich ergebenden Schluß betonen, daß somit alkoholische Lösungen von Salzen keine erhebliche elektrolytische Leitfähigkeit besitzen können, da sie nicht dissoziiert sind“[3]). Es steht dies im Einklang mit der Ansicht von Arrhenius, welcher 1887, ausgehend von den Raoultschen kryoskopischen Messungen einerseits an wässerigen, anderseits an nichtwässerigen Lösungen, sagt: „Wie . . . bemerkt, üben die andern versuchten Lösungsmittel keinen dissoziierenden Einfluß auf die gelösten Stoffe aus. Die wenigen hierüber angestellten Versuche beweisen, daß diese Lösungen auch schlechte Leiter oder Nichtleiter sind“[4]). Infolgedessen leitet denn auch Arrhenius seine grundlegende Theorie der elektrolytischen Dissoziation nur an wässerigen Lösungen ab; der Titel seiner bahnbrechenden Abhandlung lautet bekanntlich: „Ueber die Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe“[5]) (1887).

[1]) Raoult, Compt. rend. **104**, 1430 [1887]; Zeitschr. phys. Chem. **2**, 353 [1888].
[2]) Raoult, Compt. rend. **107**, 422 [1888]; Ann. chim. phys. (6) **20**, 346 [1890].
[3]) Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 853 [1888].
[4]) Vergl. in Ostwalds Elektrochemie, S. 1112 [1896].
[5]) Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. **1**, 631—648 [1887].

Hierzu ist einiges zu bemerken. Gerade die Arbeiten Raoults bewirkten eine Steigerung des Interesses und Studiums der nichtwässerigen Lösungsmittel. Sein bereits 1882 gemachter Hinweis auf die neue Methode der Molekulargewichtsbestimmung wurde allerdings nur nach und nach in seiner praktischen Bedeutung erfaßt. Es waren wohl Paternò und Nasini (1886), welche zuerst die kryoskopische Methode zur Erforschung der Konstitution in Anwendung nahmen (Essigsäure, Benzol und Wasser als Solventien); dann folgten gleichzeitig (im Jahre 1888) Ostwald, V. Meyer und Auwers, Holleman, Hentschel und E. Beckmann; insbesondere hat letzterer durch die Schaffung einfacher Apparate und Ermittelung der Versuchsbedingungen unermüdlich an der Vervollkommnung und Einbürgerung dieser Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung sich betätigt.

In dem Maße, wie nun die praktische Ausnutzung der Raoultschen Entdeckungen sich verallgemeinerte, verschob sich das Studium der nichtwässerigen Lösungen, d. h. es waren hauptsächlich organische Chemiker, welche bei ihren Forschungen die Molekulargewichtsmethoden pflegten. Die dabei gesammelten Erfahrungen bestätigten das Ergebnis Raoults von der indifferenten Natur dieser organischen Solventien: gerade diese Indifferenz prädestinierte sie für Studien über Molekulargröße und Konstitution. Und so erhielt die geläufige Vorstellung von dem Wasser als einem besonderen Solvens im Gegensatz zu den übrigen indifferenten Lösungsmitteln eine weitere Stütze und Verbreitung, da ja nach Ostwald sogar der Alkohol kein Dissoziierungsmittel für Salze ist.

Es bedurfte vieler Jahre und vieler fleißiger Forscherhände, um diese Vorstellungen als irrtümlich nachzuweisen. Von ganz verschiedenen Seiten mußte an diese Probleme herangetreten werden. Schon 1887 hatte N. Menschutkin — wie einst Berthelot — die Frage nach der sogen. indifferenten Natur der organischen Lösungsmittel durch Messungen „über die Geschwindigkeit der Esterbildung“ zu klären versucht. Das Resultat war ganz eindeutig; Menschutkin[1]) sagt: „Die Wirkung des Mediums, in welchem die Reaktion stattfindet, obgleich dieses Medium auch, wie man sagt, chemisch indifferent wäre, erweist sich als bedeutend; man kann nicht, so zu sagen, die chemische Wirkung von dem Medium trennen, in welchem sie verläuft.“

[1]) N. Menschutkin, Zeitschr. phys. Chem. **1**, 627 [1887].

Eine Wandlung in dieser Frage trat auch dann nicht ein; es waren noch zu wenig Tatsachen vorhanden, um die künstliche Scheidewand niederzureißen. Noch 1890 konnte daher Ciamician[1]) behaupten: „Die elektrolytische Dissoziation findet hauptsächlich in wässerigen Lösungen statt." Und noch 1892 äußerte sich Etard folgendermaßen: „Das Wasser ist auf Grund seiner ganz speziellen physikalischen und chemischen Eigenschaften ein exzeptionelles Lösungsmittel. Man kann es mit keinem andern Stoff vergleichen, denn es vereinigt sich in verschiedenen Verhältnissen mit der Mehrzahl der Salze, während es die Rolle des Lösungsmittels spielt. . . . Die organischen Flüssigkeiten bilden selten Verbindungen mit Salzen, und dies ist zweifelsohne der Grund, warum es so schwer ist, unter diesen letzteren solche Körper zu finden, die zugleich in mehreren Medien löslich sind"[2]). Noch 1893 genügten etwa drei Seiten in dem großen Lehrbuch von W. Ostwald, um die Elektrochemie der nichtwässerigen Lösungen darzulegen, und er schrieb: „Das Wasser nimmt in Bezug auf seine Fähigkeit, elektrolytische Lösungen zu bilden oder Stoffe in Ionen zu spalten, eine ausgezeichnete Stellung ein, welche keinem andern Stoffe in annähernd gleichem Grade zukommt"[3]).

Noch 1890 und 1891 setzen Ch. M. van Deventer und L. Th. Reicher[4]) bei ihren Untersuchungen „über Salzbildung in alkoholischen Lösungen" als feststehend voraus, daß in alkoholischen Lösungen die Ionenspaltung gänzlich vermieden sei. Nachdem Skimmer[5]) (1892) zuerst gezeigt hatte, daß verschiedene Chloride in Wasser und in Alhohol ähnliche Anomalien hinsichtlich des Siedepunktes aufweisen, wobei er auf die abweichenden Resultate Raoults aufmerksam machte; nachdem 1892 zuerst Völlmer[6]) in einer ausführlichen Untersuchung die molekularen Leitfähigkeiten von mehreren binären Salzen in Aethylalkohol gemessen, daraus die Dissoziationsgrade ermittelt, deren erhebliche Werte festgestellt und die Unstimmigkeit derselben mit den Raoultschen Ergebnissen aus der Dampfdruckverminderung hervorgehoben hatte, da erst wandelten sich die

[1]) Ciamician, Ibid. **6**, 403 [1890].

[2]) Etard, Compt. rend. **114**, 113 [1892].

[3]) W. Ostwald, Lehrbuch, **2**, I, 705 [1893].

[4]) Ch. M. van Deventer u. Reicher, Zeitschr. phys. Chem. **5**, 177 [1890]; **8**, 536 [1891].

[5]) Skimmer, Zeitschr. phys. Chem. **10**, 667 [1892].

[6]) Völlmer, Dissertation 1892; vergl. auch Zeitschr. phys. Chem. **10**, 668 [1892].

Ansichten über den Alkohol als dissoziierendes Medium. Das nunmehr einsetzende experimentelle Studium betraf zunächst die Alkohole als die Homologen des Wassers; durch Holland (1893), Schlamp (1894), insbesondere Carrara (seit 1894), Zelinsky (1896) u. a. wurde die Bedeutung der Erforschung von solchen nichtwässerigen Ionisierungsmitteln dargetan. Auf die Alkohole folgte die Erforschung der organischen Säuren, insbesondere das Studium der Ameisensäure durch Zanninovich-Tessarin (1896) — vorher hatte schon Konowalow (1892) Studien an der Essigsäure als Solvens angestellt, Jones (1894), Völlmer, Patten setzten dieselben fort. Daß die Ketone in erheblicher Weise die elektrolytische Dissoziation hervorrufen können, ergab sich durch Carrara (seit 1895), Laszczynski (1895), Lemme (1897), Dutoit und Aston (1897); das gleiche erkannten für die Aldehyde Kahlenberg und Lincoln (1899), Sackur, Euler u. a. Doch nicht allein die wasserähnlichen oder sauerstoffhaltigen Solventien bewirken eine Ionenspaltung, auch die stickstoffhaltigen Medien tun solches: so das Pyridin (nach Laszczynski, 1897), Piperidin (Lincoln, 1899) und andere Basen, so die Nitrile (Werner [1897], Dutoit und Aston [1897], Euler [1899], Centnerszwer [1901], Kahlenberg und Schlundt u. a.), so die Nitroverbindungen (Dutoit und Aston [1897], Kahlenberg und Lincoln [1899], Euler [1899] u. a.). Im Jahre 1897 entdeckte Cady in dem flüssigen Ammoniak ein eigenartiges Ionisierungsmittel, dessen eingehendes Studium durch Franklin und seine Schüler (seit 1899) gefördert worden ist. Von mir wurde 1899 ein weiteres anorganisches Ionisierungsmittel in dem flüssigen Schwefeldioxyd aufgefunden; daran schloß ich Sulfuryl- und Thionylchlorid, Schwefelsäure und Schwefelsäureester, desweiteren Phosphoroxychlorid, Arsentrichlorid und Antimontrichlorid: all dies sind nichtwässerige anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel. — All diese Untersuchungen hatten zum Zweck, zu prüfen, ob und welche Stoffe in den betreffenden nichtwässerigen Solventien eine elektrolytische Leitfähigkeit bezw. Ionenspaltung aufweisen. Als sich nun ergab, daß die Zahl solcher ionisierenden Lösungsmittel eine sehr große ist, da traten als weitere Probleme auf: wie groß ist in jedem einzelnen Solvens die ionenbildende (dissoziierende) Kraft und mit welchen physikalischen oder chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels ist sie verknüpft? Schon 1893 hatten J. J. Thomson und W. Nernst die Anschauung entwickelt, daß die elektrolytische Dissoziation um so stärker sein muß, je größer die Dielektrizitätskonstante des Mediums ist, in welchem die Elektro-

lyte gelöst sind. Anderseits hatten bereits 1890 Ciamician[1]) und W. Ostwald die durchaus wahrscheinliche Vorstellung vertreten, daß beim Lösungsvorgang eine chemische Wechselwirkung zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel stattfindet, infolge welcher eine Spaltung des Elektrolyten in die Ionen resultiert. Nachher versuchten Crompton (1897), sowie Dutoit (1898) die dissoziierende Kraft der Medien mit dem Assoziationsgrade derselben direkt zu verbinden, und Brühl (seit 1898) verknüpfte sie ganz allgemein mit der Verdampfungs- und Schmelzwärme, sowie mit den disponiblen chemischen Valenzen der Lösungsmittel. Infolgedessen begann ein sehr lebhaftes Studium der nichtwässerigen Lösungsmittel; für die Assoziationsgrade lagen die klassischen Messungen von Ramsay und Shiels[2]) bezw. Aston (1893) vor; die experimentelle Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten wurde durch die neugeschaffenen Methoden von W. Nernst (1893) und P. Drude (1897) leicht zugänglich gemacht und von zahlreichen Forschern (z. B. Thwing, Ratz, Mathews, insbesondere Schlundt, auch von mir) ausgeführt.

Das Ergebnis war oder schien keineswegs günstig, weder für die Arrheniussche Theorie, noch für die oben erwähnten Ansichten über den Zusammenhang der dissoziierenden Kraft mit anderen Eigenschaften der Solventien — Kahlenberg und Lincoln behaupteten noch (1899) folgendes: „The dissociation theory as promulged for the explanation of the electrical conductivity of aqueous solutions, apparently cannot be applied in its present form to explain the conductivity in non-aqueous solutions. It further appears that the auxiliary theories which are based upon the specific inductive capacity, the polymerization of the molecules, and the self-ionization of the solvent, are not sufficient to explain satisfactory the facts that have been accumulated“ [3]). Trotz der vielen Untersuchungen waren die Vorstellungen zuweilen doch noch recht unklar und das Beweismaterial recht unvollkommen; so konnte noch 1901 H. Schlundt[4]) als Be-

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **6**, 403 [1890] und jüngst **69**, 96 [1909].

[2]) Während z. B. die Untersuchungen von P. Walden (Zeitschr. phys. Chem. **65**, 129, 257 [1909] u. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 713 [1908] an der Oberflächenspannung und die wichtigen Studien von Bingham (Zeitschr. phys. Chem. **66**, 27 [1909]) an der Fluidität die Assoziationswerte von Ramsay im allgemeinen bestätigt haben, gelangen Holmes und Sageman (Journ. Chem. Soc. **95**, 1919 [1909]) auf Grund ihrer physikalischen Theorie der Lösungen zu anders gearteten Werten, so z. B. daß Methyljodid und Anilin stark assoziiert sind.

[3]) Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 493 f. [1899].

[4]) Schlundt, Journ. Phys. Chem. **5**, 168 [1901].

weis gegen die Wechselbeziehung zwischen dissoziierender Kraft und Dielektrizitätskonstante der Medien anführen, daß Benzonitril und Propionitril bei gleicher Dielektrizitätskonstante für gelöstes Silbernitrat in gleicher Verdünnung ganz verschiedene molekulare Leitfähigkeiten, also verschiedene dissoziierende Kraft besitzen. Naturgemäß können nicht die Leitfähigkeitswerte λ_v als solche, sondern nur die Dissoziationsgrade $\left(\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)$ für die Auswertung der dissoziierenden Kraft in Betracht kommen. Um ein einheitliches Vergleichsmaterial zu gewinnen, begann ich zuerst 1901 in dem flüssigen Schwefeldioxyd, alsdann seit 1903 in etwa einem halben hundert organischer Lösungsmittel mit Hilfe eines binären Salzes $[N(C_2H_5)_4J]$ eine systematische Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeiten und der Dissoziationsgrade, der inneren Reibung, des Lösungsvermögens und der Lösungswärmen, der Elektrostriktion und des Lichtbrechungsvermögens u. s. w. Es ließ sich im einzelnen zeigen, daß tatsächlich zwischen der dissoziierenden Kraft und der Dielektrizitätskonstante der Medien jener von J. J. Thomson und W. Nernst ausgesprochene Zusammenhang existiert, sowie daß die Leitfähigkeitswerte für unendliche Verdünnungen in den verschiedenen Solventien sehr nahe wie die Fluiditäten derselben sich verhalten.

Diese Untersuchungen im Verein[1]) mit den umfangreichen Messungen von Carrara, von Jones und seinen Schülern, sowie von Dutoit u. a. ergaben als allgemeines Resultat, daß zwischen dem Wasser als Solvens einerseits und den nichtwässerigen Lösungsmitteln anderseits kein prinzipieller Unterschied besteht, daß die in wässerigen Lösungen gefundenen Regelmäßigkeiten im wesentlichen auch für die nichtwässerigen Lösungen gelten, daß wir Solventien besitzen, welche ihrem Dissoziationsvermögen nach das Wasser sowohl erreichen, als auch übertreffen. Schon Faraday hatte 1833 gesagt: „Das Wasser ist also in dieser Beziehung nur eine unter einer sehr zahlreichen Klasse von Substanzen und keineswegs die alleinige und wesentliche!"

Das Wasser als Lösungs- und Ionisierungsmittel weist gewisse Einseitigkeiten auf; die an Zahl und chemischem Charakter so mannigfaltigen nichtwässerigen Medien stellen nun eine notwendige Ergänzung dar: einesteils ergaben sich beim Studium der nichtwässerigen Lösungen Bestätigungen der Phänomene, die zuerst an den wässerigen Lösungen beobachtet und gedeutet worden waren; anderenteils aber

[1]) Vergl. G. Carrara, Elektrochemie der nichtwässerigen Lösungen. Uebers. von K. Arndt. Diese Sammlung **13**, Heft 11 [1908].

ließen sich neue Tatsachen feststellen, die in wässerigen Lösungen kein Analogon hatten. Indem man die chemische Natur der nichtwässerigen Solventien gleichsam beliebig verändern konnte, ließ sich der Einfluß der Konstitution des Lösungsmittels auf das Lösungs- und Dissoziationsproblem beleuchten; je nach dem Solvens ließen sich auch andere Stoffe — nicht allein Salze, Säuren und Basen — auf ihr elektrolytisches Leitvermögen untersuchen, und es ergab sich, daß tatsächlich eine große Zahl von Körpern („abnorme Elektrolyte", Walden, 1902), z. B. Elemente, Kohlenwasserstoffe, Halogenalkyle, in gewissen Solventien, z. B. in SO_2, zu Elektrolyten werden können; auch Aether, Aceton, Ester u. a. erwiesen sich in flüssigen Halogenwasserstoffen als Elektrolyte (Steele, Mc Intosh und Archibald, 1905). Anderseits konnte konstatiert werden, daß Körper (z. B. ternäre Salze, Säuren), welche in Wasser gute Elektrolyte waren, in gewissen nichtwässerigen Medien — trotz der erheblichen dissoziierenden Kraft der letzteren — sehr schlechte Stromleiter ergaben, z. B. Tribromessigsäure in Acetonitril (Walden) bezw. Trichloressigsäure in Cyanwasserstoff (Kahlenberg). Es zeigte sich also, daß die Natur sowohl des Solvens, als des gelösten Körpers mitbestimmend ist; es ergab sich als naheliegend, zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoffe gewisse Affinitätskräfte vorauszusetzen, eine chemische Wechselwirkung zuzugeben, damit die Ionenspaltung und elektrolytische Leitfähigkeit in Erscheinung treten können.

Dieser chemische Einfluß des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff trat auch in anderen Fällen hervor; wenn wir mit Hilfe der osmotischen Methoden z. B. beobachten, daß ein bestimmter Körper (z. B. ein Alkohol) je nach der Natur des Solvens bald in einfachen, bald in polymeren Molekeln auftreten und im letzteren Fall bei zunehmender Masse des Solvens in einfachere Molekeln sich spalten kann, und wenn wir zugeben, daß die Bildung bezw. Aufspaltung polymerer Molekeln (bei niederen Temperaturen) eine Folge von chemischen Valenzkräften ist, so können wir nicht umhin, eine chemische Wechselwirkung zwischen den Molekeln des Solvens und des gelösten Körpers als wahrscheinlich gelten zu lassen. Daß das Wasser als Solvens solche chemische Wirkungen auf den gelösten Stoff auszuüben vermag, ist durch vielfache Beispiele belegt; wir kennen Hydrate, die sowohl in fester Form, als auch in Lösung existieren; wir kennen die hydrolytischen Wirkungen des Wassers.

Ein ganz ähnliches Verhalten weisen nun auch die nichtwässerigen Solventien auf. Wir kennen Molekularverbindungen,

wie z. B. Ammoniakate, Alkoholate, Benzolate, Aetherate, Acetonate, Pyridate, Sulfate (in der Schwefelsäure, Hantzsch), Doppelverbindungen mit Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff, Brom u. s. w. Wie wir in Bezug auf Wasser von einer Hydratation und von Hydraten reden, so können wir ganz allgemein mit Bezug auf das Solvens von einer „Solvatation" und von „Solvaten" reden. Wie das Wasser hydrolytische Spaltungen bewirkt, so geben bekanntlich die Alkohole „alkolytische", die Amine „aminolytische" Spaltungen — wir müssen daher ganz allgemein von der „Solvolyse" und von der „solvolytischen" Wirkung der Solventien reden. Das Wasser als Lösungs- und Ionisierungsmittel stellt daher nur einen Einzelfall dar, es fügt sich qualitativ in die große Schar der flüssigen und dissoziierenden Lösungsmittel ein, und die letzteren zeigen auch quantitativ in der Hauptsache ein übereinstimmendes Verhalten mit dem Wasser.

Einst (1883) hatte Arrhenius seine Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit eine „chemische Theorie" genannt; er hatte die Existenz und den Zerfall polymerer (komplexer) Molekeln, sowie die Bildung von Hydraten in der wässerigen Lösung angenommen. Die nachher einsetzende osmotische Lösungstheorie von van't Hoff ging von „idealen", äußerst verdünnten Lösungen aus, „in denen somit die gegenseitige Wirkung der gelösten Molekeln zu vernachlässigen ist". Die osmotischen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung zeigten, daß die Molekeln zahlreicher Stoffe in den verschiedenartigen Lösungsmitteln als assoziierte und polymere aufgefaßt werden können, welche mit steigender Verdünnung jedoch immer mehr in die einfachen zerfallen; gleichzeitig ergaben sich mit zunehmender Konzentration Abweichungen in den i-Werten (Ansteigen derselben), welche durch eine Hydratation, „Solvatation", also eine Wechselwirkung zwischen den Molekeln des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels sich deuten lassen. Wie van der Waals die Abweichungen der Gase von den idealen Gasgesetzen durch das Eigenvolumen und die gegenseitige Anziehung der Molekeln erklärte, so ließen sich auch die Abweichungen vom van't Hoffschen Gesetze für konzentriertere Lösungen teils auf das Eigenvolumen, teils auf die Anziehung zwischen den Molekeln des gelösten Stoffes und des Solvens zurückführen (Noyes 1890; Arrhenius 1892; Bredig 1889 u. a.)[1]). Auf Grund ihrer äußerst sorg-

[1]) Erwähnen müssen wir die bemerkenswerten Untersuchungen von J. Traube über den Haftdruck (seit 1904), sowie die Arbeiten von Chr. Winther (1907) über die Rolle des Binnendrucks in den Lösungen. Eine Zurückführung des osmotischen Druckes auf die chemische Affinität unternimmt A. Jakowkin (1910).

fältigen direkten Messungen der osmotischen Drucke (seit 1905) bringen neuerdings Morse und Frazer eine Aenderung in van't Hoffs Gleichung für den osmotischen Druck an, welche auch konzentriertere Lösungen umfaßt; G. N. Lewis gibt (1908) eine noch weiter verbesserte genaue Formel für konzentrierte vollkommene Lösungen (s. a. Sackur 1910). Auch die Abweichungen, welche die starken Elektrolyte vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetze zeigen, lassen sich chemisch durch Komplexe und Hydrate deuten (K. Drucker[1]), Wegscheider u. a.).

In den nichtwässerigen (konzentrierteren) Lösungen läßt sich häufig eine Diskrepanz der nach den osmotischen Methoden ermittelten i-Werte und der aus der elektrolytischen Leitfähigkeit abgeleiteten konstatieren. Genauere Nachprüfung beseitigte oft diese Unstimmigkeit [z. B. Jones in den Alkoholen und in Aceton (1899, 1902), Walden und Centnerszwer: in Pyridin; Walden: in Alkoholen, Acetonitril, Proprionitril, Nitromethan (1906)]. Anderseits hatte bereits 1888 W. Ostwald darauf hingewiesen, daß in konzentrierten Lösungen die Ermittelung des Dissoziationsgrades (daher auch des i-Wertes) aus der Leitfähigkeit nur dann zu zuverlässigen Werten führen kann, wenn man die innere Reibung der Lösung, das Eigenvolum und die Wechselwirkung der Molekeln mit in Rechnung zieht. So gab van der Waals (1891) Korrekturen für die „starke Wirkung des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff", und J. J. van Laar hat ganz allgemein die Gleichungen für nichtverdünnte Lösungen abgeleitet (1892, 1906). Auch das auffallende Verhalten einzelner Elektrolyte in nichtwässerigen Lösungen — nämlich das Fallen der molekularen Leitfähigkeit mit der Zunahme der Verdünnung (J. Kablukoff, Lincoln, Kahlenberg, Euler, Plotnikow, Walden u. a.) — kann mit der Bildung (und dem Zerfall) von Molekularverbindungen zwischen dem Solvens und gelöstem Stoff in ursächlichen Zusammenhang gebracht werden (Sackur 1902; H. Euler 1899; Steele, Mc Jntosh und Archibald 1905 u. a.). Mehrfach ist es gelungen, solche mehr oder weniger stabile Molekularverbindungen zu isolieren, z. B. mit Ammoniak (Abegg, Bodländer, Franklin, Kuriloff), mit Schwefeldioxyd (Walden und Centnerszwer), mit Pyridin (Werner, Walden und Centnerszwer u. a.), mit Halogenwasserstoffsäuren (Walker, Mc Jntosh und Archibald), mit Säureamiden (Bruni, Walker),

[1]) K. Drucker, Die Anomalien der starken Elektrolyte. Diese Sammlung **10**, Heft 1/2 [1905]; s. a. Zeitschr. phys. Chem. **68**, 616 [1909]; R. Wegscheider, Ibid. **69**, 603 [1909].

mit Brom (W. Plotnikow), mit Alkoholen (Jones, B. Menschutkin u. a.), mit Säuren, Aethern und Nitrobenzolen (B. Menschutkin) u. s. w., von den Hydraten gar nicht zu reden.

Doch auch die Ionen selbst scheinen hydratisiert zu sein, bezw. mit den Molekeln des Lösungsmittels Solvate zu bilden. Es ist nämlich auffallend, daß die Beweglichkeit der Ionen nicht vom Ionenvolumen (bezw. Atomvolumen) abhängt; so sollte erwartet werden, daß (etwa in der Reihe der Ionen Li→Na→K→Rb-Cs) mit zunehmendem Atomvolumen eine Abnahme der Ionenbeweglichkeiten entsprechen würde, tatsächlich tritt das Gegenteil ein. Ferner ist die Tatsache beachtenswert, daß in wässerigen Lösungen der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit (bei unendlicher Verdünnung) für einwertige Ionen im allgemeinen mit dem Temperaturkoeffizienten der Fluidität des Wassers zusammenfällt (F. Kohlrausch 1902). Das gleiche fand man an etwa 30 nichtwässerigen Lösungen (Walden 1906). An denselben nichtwässerigen Solventien ließ sich zeigen, daß für einen einfachen binären Elektrolyten das Produkt aus dem Grenzwert der Leitfähigkeit und der inneren Reibung nahezu für alle Solventien konstant ist (Walden 1906). Hieraus ließ sich folgern, daß die Ionen nicht als solche wandern, sondern mit einer erheblichen Anzahl von Molekeln des Solvens assoziiert sind. Eine solche Solvatation der Ionen nahmen bereits Ciamician und Ostwald (1890) an; gegenwärtig findet sie wohl allgemein Anerkennung (Abegg, W. Biltz, Bruni, Carrara, H. Euler, Hantzsch, H. C. Jones, F. Kohlrausch, J. J. van Laar, Lewis, Lowry, A. Noyes, A. Reychler, Steele, Werner [seit 1893], Walden u. a.). Gegenwärtig werden bereits erfolgreiche Versuche gemacht, den Grad der Ionenhydratation, bezw. die Zusammensetzung solcher Ionenhydrate zu ermitteln (vergl. z. B. Washburn[1]) 1909, Riesenfeld und Reinhold[2]) 1909).

Einst nahmen die wässerigen Lösungen eine bevorzugte, ja herrschende Rolle ein. Nunmehr sind ihnen die Lösungen in nichtwässerigen Solventien als nicht minder interessant und bedeutend an die Seite getreten. Ein weiteres wichtiges Gebiet eröffnete sich alsdann, sobald man gemischte Lösungsmittel zu verwenden und zu erforschen begann[3]). Doch die Forschung blieb nicht allein vor den

[1]) Washburn, Zeitschr. phys. Chem. **66**, 513 [1909].

[2]) Riesenfeld u. Reinhold, Zeitschr. phys. Chem. **66**, 672 [1909].

[3]) Um kurz das Interesse für die Gemische zu beleuchten, erwähnen wir nur die nachstehenden Untersuchungen: über die Dampfdrucke — von D. Konowalow (1881—1907), Margules (1895), J. Kuenen (seit 1897), J. v. Zawidzki

flüssigen Lösungen stehen. Schon 1890 hatte J. H. van't Hoff[1]) eine Theorie der festen Lösungen geschaffen. Wenn auch weniger bebaut als die flüssigen, haben sie inzwischen eine reiche Ernte ergeben; noch unlängst hat Bruni[2]) eine autoritative Zusammenfassung der erzielten Resultate dargeboten. Wiederum anders gestalteten sich die elektrolytischen Untersuchungen der geschmolzenen Salze; hier hat insbesondere R. Lorenz[3]) neue Probleme erschlossen, daneben K. Arndt[4]). Und die jüngste Zeit hat ein lebhaftes Studium der Ionen- und Elektronen-Leitfähigkeit im festen Zustande erstehen lassen (C. Doelter, J. Koenigsberger)[5]).

Mendelejeff hatte seinerzeit (1889) die elektrolytische Dissoziationstheorie von Arrhenius abgelehnt, weil sie „fast nichts gibt für das Verständnis der chemischen Verhältnisse der Lösungen (besonders für den Uebergang der letzteren in die bestimmten Verbindungen, sowie für ihre Umsetzungen und ihre Entstehung), sondern auch weil ... alle experimentellen Angaben nur auf verdünnte Lösungen sich beziehen und auf die konzentrierten nicht anwendbar sind; das chemische Interesse ist aber für die starken Lösungen nicht minder groß als für die schwachen, und der Uebergang von den ersteren zu den letzteren ist ein kontinuierlicher und unvermeidlicher" [Grundlagen der Chemie (russ. Ausg.), S. 436 (1905)]. Aus unserer obigen Schilderung tritt jedoch unverkennbar die Tatsache hervor, daß die allerletzte Entwicklung der Lösungstheorien eine Richtungsänderung andeutet, wiederum eine erhöhte Berücksichtigung sowohl der chemi-

---

(seit 1900), Sydney Young (seit 1897, 1902; über die Mischungswärmen — von W. Timofejew (1904); über die Viskosität — von Linebarger (1896), Thorpe und Rodger (1897), Dunstan (seit 1904), Findlay (1909); über Volumänderungen — von E. Biron (seit 1909). Insbesondere allseitig sind die Studien der Gemische von H. C. Jones (seit 1902) gefördert worden [vergl. dessen Werk: Conductivity and viscosity in mixed solvents. Washington, 1907; s. a. Am. Ch. Journ. **31** u. **32** (1909)]. ebenso durch Doroszewski (seit 1908).

[1]) J. H. van't Hoff, Zeitschr. phys. Chem. **5**, 322 [1890].

[2]) Vergl. das Werk Brunis: Feste Lösungen und Isomorphismus. Leipzig 1908.

[3]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Teil I—III, 1905—1906. — R. Lorenz u. F. Kaufler, Elektrochemie geschmolzener Salze, 1909. S. a. Zeitschr. phys. Ch. **70**, 230 [1910]; **73**, 252 [1910].

[4]) K. Arndt, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 337 [1906]; **13**, 809 [1907]; **14**, 662, 665 [1908].

[5]) C. Doelter, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 552 [1908]; Sitzungsber. d. Wiener Akad. **117**, 845 [1908]. — Joh. Koenigsberger, Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 97 [1909].

schen Seite des Lösungsphänomens, als auch der konzentrierteren Lösungen wahrnehmen läßt. Damit verschieben sich die einst errichteten Scheidewände. Als man begann, mit Hilfe der wissenschaftlichen Hilfsmittel der osmotischen und elektrolytischen Lösungstheorien alle Lösungsmittel zu erforschen, da fiel die künstliche Scheidewand zwischen den wässerigen und nichtwässerigen Solventien, da offenbarte sich die Rolle des chemischen Charakters jedes einzelnen Lösungsmittels. Und indem man den chemischen Verhältnissen der Lösungen weiter nachging, schenkte man den Molekularverbindungen, der Komplexbildung und der Assoziation ein erhöhtes Interesse. Indem man diese Faktoren durch Korrektionsglieder den beiden Lösungstheorien anzupassen unternahm, sah man sich in den Stand gesetzt, von den idealen, äußerst verdünnten Lösungen zu den konzentrierten allmählich überzugehen. Damit vollzieht sich eine Annäherung der modernen Lösungstheorien an die alte Hydrattheorie, ihre wechselseitige Ergänzung und Umformung. Neue Lehren schaffen immer Fanatiker. Noch unlängst schienen beide Richtungen unversöhnliche Gegensätze darzustellen: unduldsam forderte jede von der anderen: „Störe nicht meine Kreise." Die chemische „Hydrattheorie" nahm ihren Ausgang von den konzentrierten Lösungen und suchte ihre Analogien in den festen Hydraten und Molekularverbindungen. Sie kam über qualitative Ansätze kaum hinaus, da die Art und Zahl der mitwirkenden Faktoren nicht bestimmt und berücksichtigt werden konnte. Die modernen Lösungstheorien bauten sich auf den unendlich verdünnten, idealen Lösungen auf, und indem sie den Zustand des gelösten Stoffes mit dem des Gases verglichen, vermochten sie die für den Gaszustand gültigen Gesetze und Erscheinungen auch auf den äußerst verdünnten gelösten Stoff anzuwenden. Die idealen Lösungen stellen nur einen Grenzfall dar. Eine erschöpfende Lösungstheorie muß aber das ganze Lösungsgebiet umfassen, beginnend mit den konzentrierten und abschließend mit dem Endgliede der unendlich verdünnten Lösungen. Wenn wir nun hinsichtlich der Konstitution der Lösungen und der chemischen Verbindungen keinen prinzipiellen Unterschied gelten lassen, in ihnen nur zwei Arten chemischer Gebilde erblicken, dann — so sollte man meinen — muß jede umfassende Lösungstheorie zugleich eine chemische sein.

Man hat zuweilen zwischen chemischen Verbindungen und Lösungen derart einen Unterschied konstruiert, daß man die ersteren durch Verwandtschaftskräfte, welche chemisch unähnliche Körper zur Wechselwirkung bringen, entstehen läßt, für die Lösungen da-

gegen das alte Prinzip der Aehnlichkeit zwischen lösendem und gelöstem Stoff maßgebend sein läßt. Man kann aber dagegen einwenden, daß auch chemisch ähnliche Stoffe miteinander lebhaft reagieren und Verbindungen eingehen: so die Halogene, die Elemente Schwefel und Sauerstoff, die Metalle u. s. w., anderseits auch unähnliche Stoffe Lösungen geben, so die Salze in Schwefeldioxyd, die Halogenwasserstoffsäuren in den Alkoholen u. s. w.

Anderseits sucht man oft die zwischen den Molekeln wirkenden Anziehungen als physikalische Kräfte zu deuten. Diese Attraktionskräfte führen nun zu assoziierten (polymeren) Molekeln bei ein und demselben Körper, zu Molekularverbindungen zwischen ungleichartigen Körpern. Vom chemischen Standpunkte aus lassen sich aber beide Wirkungen als Ergebnisse der chemischen Affinität deuten. Wenn z. B. die freien Schwefelsäuremolekeln H_2SO_4 infolge der in den polyvalenten Elementen ruhenden Affinitäten sich zu hochmolekularen Komplexen $(H_2SO_4)_x$ assoziieren, wenn die letzteren beim Lösen in Wasser rückwärts in einfache sich spalten (da auch dessen Molekeln latente Valenzen entwickeln und infolge der Massenwirkung die assoziierende Kraft der Schwefelsäuremolekeln aufheben), alsdann mit den Wassermolekeln zu Hydraten sich assoziieren, welche ihrerseits in Ionen und Ionenhydrate sich dissoziieren, so ist dies eine Kette von chemischen Vorgängen, wobei chemische Valenzkräfte teils entbunden werden, teils in neue Bindungsverhältnisse mit anderen Atomen treten.

So sehen die einen den Lösungsvorgang als einen physikalischen an und behandeln die Lösungen als physikalische Gemische, die anderen aber betrachten die Auflösung als ein chemisches Phänomen, indem sie auf die in der Lösung stattfindenden Erscheinungen der Assoziation, Solvatation, Dissoziation sich beziehen. Nehmen wir als Kennzeichen eines chemischen Vorgangs die Aenderung der Konstitution eines gegebenen Körpers an, weil diese mit einer Aenderung sowohl der Valenzwerte, als auch der Bindung der Atomvalenzen zusammenhängt, so kann man nicht umhin, den Lösungsvorgang ganz allgemein als einen chemischen zu charakterisieren. Doch ist nicht zu verkennen, daß jede Definition einer „chemischen“ und einer „physikalischen“ Erscheinung Lücken aufweisen wird, wenn man von den beiderseitigen Grenzfällen zu den Mannigfaltigkeiten und Uebergängen der Wirklichkeit übergeht. Und ebenso ist es richtig, daß man durch die Hervorkehrung der physikalischen Elemente den Lösungsvorgang als einen Mischungsvorgang behandeln, sowie daß man die Bildung und

Zersetzung der Molekularkomplexe und Solvate auch als ein thermodynamisches Problem mit augenscheinlichem Erfolge bearbeiten kann.

Die Lehre von den Lösungen ist historisch und ursächlich mit dem Begriff der chemischen Verwandtschaft verknüpft. Was bedeutet nun eigentlich diese chemische Verwandtschaft? Sie gleicht einem Denkmal aus vergangenen Jahrtausenden, an welchem jede neue Epoche der Chemie und Physik Aenderungen und Zeichen angebracht hat.

Wenn wir rückblickend noch einmal die einzelnen Etappen durcheilen, welche die Lösungen und Lösungstheorien im Wandel der Zeiten gemacht haben, so empfangen wir das Bild eines natürlichen Entwicklungsprozesses, der engstens verknüpft ist mit der gleichzeitigen Entwicklung von Chemie und Physik. Einst dienten Lösungen und Lösungsmittel fast ausschließlich praktischen Zwecken; Lösung ist alles, was eine chemische Stoffwandlung bedingt, was neue Körper liefert und auch zur Metallverwandlung führen sollte. Was sind nun die Ursachen des Lösungsvorganges? In den ältesten Zeiten weisen sie einen anthropomorphen Charakter auf. Gleiches wirkt nur auf Gleiches; nur Körper, die etwas Gemeinsames haben, gleichsam verwandten Blutes sind, wirken aufeinander. Gerade die Aehnlichkeit, Gemeinsamkeit galt Jahrtausende hindurch als Bedingung für die chemische Verwandtschaft, Affinität, auch Attraktion (vergl. schon bei Palissy); erst seit Boerhave (1732) beginnt man auch das Verbindungsbestreben unähnlicher Körper als Verwandtschaft zu bezeichnen. Während die Chemie noch mit „Freundschaft und Feindschaft“ der Stoffe operiert, hat die Physik eine glänzende Entwicklung in der Mechanik genommen: ein Galileo Galilei, ein Isaac Newton bahnen eine neue naturwissenschaftliche Weltanschauung an. Die Korpuskulartheorie entsteht und stattet ihre Partikeln mit Spitzen und Poren aus; Größe, Gestalt und Bewegung der Partikeln sollen das Zustandekommen der chemischen Vorgänge, also der Lösungen bedingen. Da wirft Newton (1704) die Frage auf, ob bei der Lösung die Partikeln des Wassers nicht diejenigen eines Salzes stärker anziehen, als die letzteren es untereinader tun? Und die alte animistische Vorstellung von der Verwandtschaft, sowie die grobsinnliche von dem Ineinanderhaken der Korpuskeln wandeln sich allmählich in eine (chemische) Anziehung der Molekeln und Atome um. Als ein Jahrhundert später die Elektrizität ihren Siegeslauf beginnt, da wird auch die Verwandtschaft elektrochemisch: auch zum Lösungsvorgang dienen elektrische Kräfte (z. B. Berzelius 1812, Grotthuß 1818). Doch um dieselbe Zeit hatte Berthollet seine chemische

Lösungstheorie in konsequenter Weise entwickelt; in der Folge erweist sie sich als brauchbarer denn die elektrochemische Theorie. Gleichzeitig tritt ein neues Problem auf, nach dem Wesen der Lösung; man beginnt die Lösungen von den chemischen (nach festen Verhältnissen geformten) Verbindungen zu unterscheiden, und während man für die letzteren chemische Kräfte als Ursache annimmt, trachtet man, die Lösungen auf Kohäsions- und Attraktionskräfte zurückzuführen (z. B. Berzelius, Mitscherlich). In dem Streit um diese Fragen richtet sich die Aufmerksamkeit immer mehr auf die beiden Komponenten der Lösung, und zwar auf den speziellen Zustand des gelösten Stoffes und auf die speziellen Funktionen des Lösungsmittels. Während die Anhänger der chemischen Lösungstheorie nach immer neuen Beweisen für die Bildung und Existenz von Hydraten in den Lösungen suchen, entlehnen die Gegner neue Analogien und Forschungsmittel der Physik; die kinetische Gastheorie und die mechanische Wärmetheorie (Thermodynamik) gestatten eine mathematische Behandlungsweise des Lösungsproblems und lassen ein neues Bild für den Zustand des gelösten Stoffes — die Analogie mit dem Gaszustande — erstehen. Parallel damit vollzieht sich aber eine Wiedererweckung der Affinität als einer elektrochemischen Kraft in neuer Gestalt. Und wenn vor unseren Augen die Physik in der Elektronentheorie neue Umwälzungen vorbereitet, so wird auch die Chemie sowohl ihren Affinitätsbegriff, als auch ihre Auffassung von dem Lösungsvorgang dementsprechend umformen oder erweitern.